

**О. Ф. Петухов, В.П. Истомин, С.В. Руднев, А.С. Хасанов**

# **У Р А Н**

**химия → минералогия → обогащение →  
→ геотехнология → металлургия**

*Под общей редакцией Заслуженного работника промышленности  
Республики Узбекистан,  
доктора технических наук К. Санакулова.*

**Ташкент – 2014**

УДК 621.039

**УРАН: химия → минералогия → обогащение → геотехнология → металлургия.**  
/Учебник для вузов/.

В учебнике изложены основы химии урана и его соединений. Подробно описаны основные минералы урана и их свойства. Изложены способы обогащения урановых руд и аппаратное оформление процессов обогащения. Большое внимание уделено теории и практике процессов выщелачивания урана из руд. Особое внимание уделено прогрессивным геотехнологическим способам добычи урана - процессам кучного и подземного выщелачивания. Детально изложены прогрессивные методы сорбционной и экстракционной технологии переработки урановых растворов.

Отдельно освещены вопросы фторидной технологии урана, разделения изотопов и получения металлического урана.

Технологические вопросы разбираются на основе физико-химических закономерностей изучаемых процессов, современных термодинамических и кинетических воззрений, а также положений химии координационных соединений.

Рассмотрены вопросы экологической безопасности уранового производства.

Учебник предназначен для студентов горных, металлургических и химико-технологических вузов. Он будет полезен научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся технологией урана и его соединений.

Рецензенты:

## ВВЕДЕНИЕ

Уран (U) - девяносто второй элемент группы актиноидов периодической системы Менделеева, последний из естественных элементов. Без преувеличения можно сказать, что это один из важнейших элементов, определивших современное состояние научных знаний о природе вещества и высокотехнологичных отраслей промышленности. На основе урана созданы новые отрасли – атомная промышленность и атомная энергетика, а также новая отрасль военной промышленности – создание невиданной силы разрушения атомных бомб (урановых и плутониевых). Уран является исходным материалом для получения новых искусственных элементов (трансурановых): прежде всего плутония, а также нептуния, америция, кюрия, берклия, и др.

Уран, как химический элемент, открыл немецкий химик Мартин Генрих Клапрот в 1789 году. Клапрот назвал открытый элемент ураном в честь планеты Уран, открытой в 1781 году астрономом В. Гершелем. Сначала Клапрот получил жёлтый триоксид урана ( $UO_3$ ) из саксонской смоляной руды, который при нагревании восстановил углём до чёрного диоксида урана ( $UO_2$ ), который ошибочно принял за металлический уран.

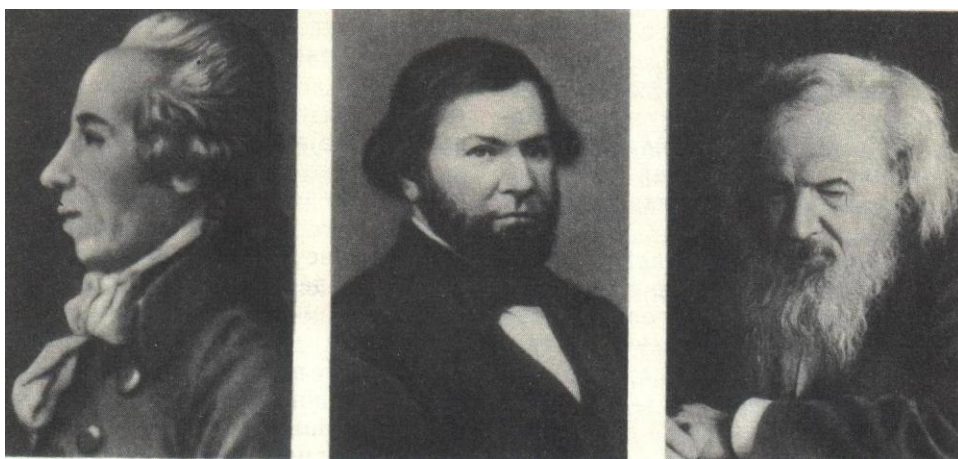
Пятьдесят лет уран Клапрота числился ураном. Лишь в 1841 году французский ученый Эжен М. Пелиго доказал, что «частично» металлическое вещество Клапрота в действительности представляет собой диоксид урана. Он первым получил металлический уран, восстановив тетрахлорида урана ( $UCl_4$ ) металлическим калием.

Долгое время считали, что атомный вес урана равен 120. При открытии Периодического закона Д.И. Менделеев, исходя из сходства свойств высших кислородных соединений урана и элементов подгруппы хрома VI группы своей Периодической таблицы элементов, предположил, что атомный вес урана должен быть вдвое больше – 240.

В 1882 году немецкий химик Д. Циммерман экспериментально доказал, что атомный вес урана действительно близок к 240. Обратив внимание на то, что уран в его Периодической таблице является последним элементом, Д.И. Менделеев писал: «Для меня лично уран весьма знаменателен уже потому, что играл выдающуюся роль в утверждении периодического закона, так как перемена его атомного веса вызвана была признанием закона и оправдана действительностью, а для меня (вместе с атомными весами Се и Ве) служила пробным камнем общности периодического закона».

Развивая мысль об этом элементе, он писал: «... убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, приведет еще ко многим открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет новых предметов для исследования, особенно тщательно заниматься урановыми соединениями».

В 1896 году А. Муассан получил тетрафторид урана, а в 1909 году О. Руфф и А. Хайнцельман – гексафторид урана – важнейшие соединения этого металла.

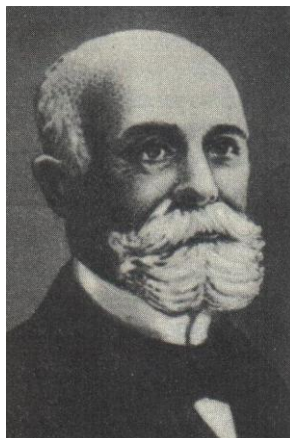


Первые исследователи урана (слева направо): М. Клапрот, Э. Пелиго, Д.И. Менделеев

Немецкий физик В. Рентген открыл в 1895 г. излучение, названное им X-лучами. Эти лучи впоследствии получили название рентгеновских лучей, или рентгеновского излучения. За это открытие В. Рентген первым из физиков был удостоен Нобелевской премии в 1901г. Он создал первые рентгеновские трубки и сделал анализ некоторых свойств открытого им излучения. Это открытие сыграло важную роль в изучении строения атома.

И всё же история исследования ядерной энергии начинается с открытия А. Беккерелем в 1896 г. явления радиоактивности. Французский физик Антуан Анри Беккерель в связи с исследованиями флуоресценции урановых солей, воздействуя уранилсульфатом калия на фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу, обнаружил, что это соединение вызвало почернение фотопластинки. 24 февраля 1896 г. на заседании Парижской Академии Наук он докладывал: «Фотографическую пластинку Люмьера обёртывают двумя листами очень плотной бумаги... На верхний лист бумаги кладут какое-либо люминесцирующее вещество (соль урансульфата калия), а затем всё это выставляется на несколько часов на солнце. При проявлении фотопластинки на чёрном фоне появляется силуэт люминесцирующего вещества». Позднее А. Беккерель убедился в том, что нет необходимости выставлять фотопластинку на солнце, и более того, если урановое соединение в течение многих месяцев находится в темноте, то процесс проявления всё равно происходит. Стало ясно, что проникающее излучение никак не связано с фосфоресценцией. Причиной явился уран или его соединение.

Так свершилось основополагающее открытие ядерной физики – открытие естественной радиоактивности.



А. Беккерель – основоположник ядерной физики

Вскоре исследователи установили, что интенсивность излучения пропорциональна числу атомов урана, содержащихся в препарате, и не зависит от того, в какое химическое соединение входит уран.

Мария Склодовская–Кюри и Пьер Кюри обнаружили, что урановая смолка – руда, из которой добывают уран, испускает беккерелевы лучи с гораздо большей интенсивностью, чем чистый уран. Они предположили, что урановая руда содержит новые радиоактивные элементы. Переработав тонны отходов от переработки урановой руды на уран, они открыли и выделили в чистом виде в 1898 году полоний и радий, которые оказались продуктами распада урана.



Мария Склодовская–Кюри



Пьер Кюри

В 1899 году сотрудник Марии Кюри А. Дебьерн открыл в урановой руде актиний. В 1900 г. немецкий физик Э. Дорн открыл радон. В дальнейшем были открыты десятки радиоактивных элементов. Их число превысили число клеток в периодической таблице Д.И. Менделеева.

Всем веществам, которые способны излучать лучи Беккереля, Мария Кюри дала общее название – радиоактивные (что означает способные испускать лучи).

За открытие естественной радиоактивности, а также за исследование радиоактивного излучения А. Беккерель и супруги Кюри были удостоены Нобелевской премии по физике в 1903 году, а в 1911 году М. Склодовской – Кюри за получение радия в металлическом состоянии присуждена Нобелевская премия по химии.

С помощью метода сцинтилляций, камеры Вильсона, ионизационной камеры и другой аппаратуры Марии и Пьеру Кюри, Резерфорду, Содди и Полю Вийару (1900 год) удалось обнаружить и изучить три типа лучей Беккереля. Каждый из них получил своё название: альфа, бета и гамма. Альфа лучи отклонялись магнитным полем слабо и представляют собой поток положительно заряженных частиц. Бета лучи магнитным полем отклоняются относительно сильно и представляют собой поток электронов. Гамма – лучи магнитным полем не отклоняются вовсе.

В 1897 г. английский физик Джозеф Джон Томсон (1856 – 1940) открыл электрон. Название «электрон», предложенное в 1891 г. ирландским физиком Дж. Стони, происходит от греческого слова *elektron* – янтарь. Электрический заряд электрона условно считают отрицательным в соответствии с более ранним соглашением называть отрицательным заряд наэлектризованного янтаря.

В 1900 г. М. Планк разработал теорию квантов. Он ввёл новую универсальную постоянную, названную им элементарным квантом действия. введя понятие кванта энергии, он сформулировал квантовую гипотезу, а затем и квантовую теорию. Впервые её с успехом применил А. Эйнштейн и показал её важность для понимания явлений, происходящих в микромире.

В 1903 г. Резерфорд совместно с английским учёным Фредериком Содди (1877 – 1956) объяснил радиоактивность как спонтанный распад атома вещества, при котором он меняет своё место в периодической системе элементов. Это явилось исходным пунктом развития учения об атоме и атомной энергии.

Далее Резерфорд доказал, что в центре атомов существует массивное положительно заряженное ядро. Он предложил планетарную модель атома, в центре которого находится положительно заряженное ядро, а вокруг него по орбитам движутся отрицательно заряженные электроны.



Э. Резерфорд

В 1908 году Э. Резерфорд был удостоен Нобелевской премии по химии за исследования по превращению элементов и по химии радиоактивных веществ.

В 1906-10 годах получены первые экспериментальные данные о существовании изотопов при изучении свойств радиоактивных элементов. Термин «изотопы» предложил в 1910 г. Ф. Содди (от греческого *isos* – одинаковый, *topos* – место). За вклад в химию радиоактивных веществ и за исследование явления изотопия Ф. Содди был удостоен Нобелевской премии по химии в 1921 году.



Ф. Содди

В 1908 г. немецкий физик Х. Гейгер и английский физик Э. Резерфорд изобрели газоразрядный детектор, срабатывающий при прохождении через его объём заряженных частиц. Впоследствии счётчик усовершенствовали Гейгер и немецкий физик В. Мюллер. Счётчики

Гейгера – Мюллера сыграли важную роль в ядерной физике в 20-40 гг. В настоящее время эти счётчики широко применяются в дозиметрии.

Гениальный Э. Резерфорд в 1911 г. сделал ещё одно выдающееся открытие – он открыл атомное ядро. В опытах по рассеянию альфа – частиц при прохождении их через вещество он обнаружил, что альфа – частицы чаще, чем ожидалось, рассеиваются на большие углы. Резерфорд предположил, что положительный заряд атома сосредоточен в малом по размерам атомном ядре. До этого господствовала представленная английским физиком Дж. Дж. Томсоном модель атомного ядра, согласно которой положительный заряд атома равномерно распределён по его объёму.

В 1913 г. Нильс Бор опубликовал серию статей «О строении атомов и молекул», открывших путь к атомной квантовой механике.

В этом же году ученик Резерфорда английский физик Г. Мозли показал экспериментально, что электрический заряд атомного ядра равен порядковому номеру элемента в периодической системе элементов. После Мозли факт существования атомного ядра утвердился окончательно.

Исследования изотопов получили резкое ускорение с изобретением в 1918 году канадским физиком и химиком Артуром Джеффри Демпстером (1886 – 1950) и независимо от него в 1919 году английским физиком и химиком Фрэнсисом Уильямом Астоном (1877 – 1945) масс- спектрометров. Без преувеличения можно сказать, что это самое знаменитое изобретение в области аналитической химии. С помощью этого метода и прибора было доказано существование изотопов стабильных элементов. Астон открыл 212 стабильных изотопов у многих химических элементов и изучил их закономерности, за что был удостоен Нобелевской премии по химии в 1922 году. В 1931 году он открыл изотоп уран – 238.



Ф.У. Астон

Демпстер открыл ряд изотопов калия, магния и др., а также изотоп уран -235 в 1935 году.



А.Д. Демпстер

В 1919 г. Резерфорд – основоположник атомных исследований - опубликовал в «Философический Мэгэзин» («Philosophical Magazine») статью, в которой освещались результаты опытов по бомбардировке азота альфа-частицами. В результате была осуществлена вековая мечта человечества о превращении одних элементов в другие. В опытах Резерфорду удалось превратить азот в кислород. (Вместе с тем до конца жизни Резерфорд утверждал, что «человечество никогда не сможет использовать энергию, дремлющую в атоме»).

В 1932 г. английский ученый, будущий лауреат Нобелевской премии, Джеймс Чедвик открыл нейтрон – «золотой ключик» к расщеплению атома. Открытие нейтрона произошло в Кембридже в резерфордовской лаборатории. История открытия нейтрона очень интересна и поучительна.

Ещё в 1931 г. в Цюрихе на Конгрессе физиков немцы В. Боте и Г. Беккер, сообщили, что они, бомбардируя бериллий альфа-частицами, наблюдали весьма сильное излучение, которое, однако, не удалось объяснить.

В качестве детектора излучения был использован счётчик Гейгера. Боте и Беккер предположили, что наблюдаемое излучение представляет собой поток гамма – квантов высокой энергии.

Исследователи многих стран пытались повторить эксперимент и установить природу нового излучения. Французские учёные Жолио – Кюри и его жена Ирен в известной степени решили загадку. В опытах они использовали источник полония, имеющий большую активность. Детектором служила ионизационная камера. Используя различные экраны из водородсодержащих веществ (парафина в том числе), они ожидали, что поток излучения уменьшится, но он даже увеличивался. Учёные пришли к выводу, что столкнулись с каким-то новым явлением. Продолжая опыты, они убедились, что излучение Боте-Беккера способно выбивать ядра из атомов водорода, гелия и азота. Они установили, что выбитые частицы приобретали значительную энергию и что в пространство излучаются электроны высоких энергий. Они опубликовали результаты своих опытов. Позже выяснилось, что энергия излучения Боте-Беккера гораздо больше энергии гамма-излучения.

И всё же Дж. Чедвик первым объявил, что причиной загадочного явления являются открытые им нейтроны. (Их существование было предсказано Резерфордом ещё 17 лет назад). В феврале 1932 г. Дж. Чедвик после ознакомления с результатами опытов Жолио-Кюри с помощью новейшего оборудования (пропорционального усилителя) разделил отдельные импульсы, возникающие при прохождении ядер и электронов через счётчик.

Он доказал, что представление Боте и Беккера, а также И. и Ф. Жолио-Кюри об электромагнитной природе сверхпроникающего излучения неверно.

Чедвик установил, что это излучение состоит из электрически нейтральных частиц с массой, примерно равной массе ядра протона. Это были нейтроны.

Своё открытие Чедвик опубликовал в статье «Возможное существование нейтрона», которую он направил в печать 17 февраля 1932 г.



Дж. Чедвик

Сразу после открытия Чедвика Фриц Хоутерманс пророчески заявил, что «эта мельчайшая частица, только что открытая в Кембридже, может оказаться отличным средством высвобождения могучих сил, дремлющих в материи». Не все разделяли эту точку зрения. Так, Э. Резерфорд на годовом собрании Британской ассоциации заметил, что «люди, толкующие о получении атомной энергии в больших масштабах, говорят вздор».

Вообще в историю науки 1932 г. вошёл как год великих открытий. В 1931 г. английский физик П. Дирак теоретически обосновал существование положительно заряженной частицы – двойника электрона. В 1932 г. американский физик К.Д. Андерсон экспериментально обнаружил такую частицу в космических лучах и назвал её позитрон (от латинского *positivus*) – положительный и (элек)трон). Открытие позитрона имело фундаментальное значение, так как позитрон в отличие от электрона, протона и нейтрона не входил в состав «обычного» вещества на Земле, - возникли понятие античастицы и антивещества.

В том же году американские учёные-химики Г. Юри, Ф. Брикведде и Г. Мерфи открыли дейтерий – тяжёлый изотоп водорода с массовым числом 2, который содержит один протон и один нейтрон. Дейтерий нашёл широкое применение в атомной энергетике как замедлитель нейтронов. В атомных реакторах дейтерий применяется в соединении с кислородом, т.е. в виде тяжёлой воды. По замедляющей способности тяжёлая вода превосходит обычную воду в 170 раз и графит в 70 раз. В настоящее время разрабатываются способы использования дейтерия в регулируемых термоядерных реакциях.

В том же 1932 г. Дж. Кокрофт и Э. Уолтон создали высоковольтный генератор, работающий по принципу умножения напряжения. Ускоряя ионы до больших скоростей. Они сумели ускоренными протонами осуществить ядерную реакцию, облучая литиевую мишень, и расщепили ядра атомов лития.

Супруги И. Ф. Жолио-Кюри в 1934 г. открыли явление искусственной радиоактивности. В этом можно видеть некоторое восстановление справедливости за упущенное открытие нейтрона. Продолжая опыты по исследованию свойств нейтронов, они показали, что при облучении альфа-частицами лёгких элементов некоторые из них испускали наряду с нейтронами и позитроны.

Учёные предположили, что натолкнулись на какое-то совершенно новое явление – позитронное излучение. В своих опытах они бомбардировали алюминий альфа-частицами большой скорости, а затем постепенно удаляли источник альфа-частиц, но алюминиевая мишень продолжала излучать позитроны, т.е. положительно заряженные электроны. Так была открыта искусственная радиоактивность.



Ирен Жолио-Кюри и Фредерик Жолио-Кюри

В 1935 г. Фредерик Жолио-Кюри и его жена Ирен прибыли в Стокгольм для получения Нобелевской премии за открытие ими искусственной радиоактивности. В своём Нобелевском докладе Фредерик сказал:

«Мы отдаём себе отчёт в том, что учёные, которые могут создавать и разрушать элементы, способны также осуществлять ядерные реакции взрывного характера... Если удастся осуществить такие реакции, то, по всей вероятности, будет высвобождена в огромных количествах полезная энергия...

Мы видим, что несколько сотен различного рода атомов, составляющих нашу планету, не являются раз и навсегда созданными и существуют не вечно. Мы воспринимаем это именно так потому, что некоторые существуют ещё и сейчас. Другие же, менее устойчивые атомы уже исчезли. Из этих последних некоторые, вероятно, будут вновь получены в лабораториях. До настоящего времени удалось получить лишь элементы с небольшой продолжительностью жизни – от доли секунды до нескольких месяцев. Чтобы получить достойные упоминания количества элементов со значительно большей продолжительностью жизни, необходимо располагать очень мощным источником излучения».

С открытием нейтрона, ученые стали изучать воздействие нейтронов на различные химические элементы. Центром этих исследований стала столица Италии Рим. Этим Рим был обязан работам молодого учёного Энрико Ферми, удостоенного Нобелевской премии в 1938 г.

В 1934 г. он начал исследования по воздействию нейтронов на различные химические элементы. В результате было сделано два важных открытия. Первое заключалось в том, что радиоактивность мишени, бомбардируемой нейтронами, возрастала в сотни раз, когда нейтроны предварительно замедлялись слоем воды или парафина (медленные нейтроны). Второе открытие состояло в том, что бомбардировка самого тяжёлого металла, урана, приводила к получению новых элементов. В облученном уране были найдены четыре носителя радиоактивности с периодами полураспада 10 с, 40 с, 13 минут и 90 минут. Два последних соосаждались с диоксидом марганца. Ферми посчитал, что он выделил элементы с порядковыми номерами 93 и 94. Но метод их идентификации не выдерживал критики, так как с диоксидом марганца могли соосаждаться многие другие элементы.

Наблюдаемое Ферми впервые в истории физики деление ядер урана не было правильно понято. Ферми предположил, что ядро урана, захватив нейтрон, становится бета-радиоактивным и после испускания бета-частицы превращается в ядро нового трансуранового элемента.



Э. Ферми

Эта работа Ферми и аналогичные работы его друга Э. Сегре привлекли широкое внимание учёных к возможности деления ядер урана. В конце 1934 г. известный физико-химик Ида Ноддак выступила в техническом журнале со статьёй, в которой говорилось: «Допустимо, что при бомбардировке тяжёлых ядер нейтронами эти ядра распадаются на несколько больших осколков, которые являются изотопами известных элементов, хотя и не соседних с облучёнными». На эту мысль Иды Ноддак не обратили внимания, и её пророчество повисло в воздухе.

За открытие искусственной радиоактивности, вызванной бомбардировкой медленными нейтронами Э. Ферми был удостоен Нобелевской премии по физике в 1938 году.

В 1938 году Ф. Жолио–Кюри и югославский ученый П. Савич нашли, что в продукте облучения урана нейтронами присутствует какой-то редкоземельный элемент.

В исследования по облучению урана нейтронами включились немецкие учёные Отто Ган, Лиза Мейтнер и Фредерик Штрассман. У них был большой опыт в области радиохимии, и поэтому они посчитали необходимым разобраться в таком важном и сложном вопросе, как создание новых химических элементов. Новые элементы Ферми напоминали им об уране – Z, открытом О. Ганном в 1923 г. и оказавшемся изотопом протактиния.

Кропотливо и настойчиво Ган, Мейтнер и Штрассман уточняли и расширяли представления о последствиях облучения урана и тория нейтронами. Работа И. Кюри и Савича в Париже подтвердила, что при воздействии медленных нейтронов на уран возникает не протактиний, а элемент, напоминающий лантан, т.е. элемент с порядковым номером, гораздо меньшим номера урана. Но это утверждение не было ими распространено в среде физиков и не было опубликовано.

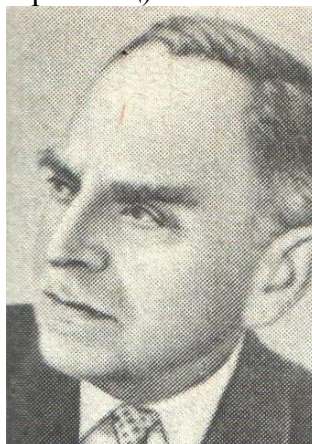
Однако эти работы послужили поводом для Гана и Штрассмана (Лиза Мейтнер вынуждена была покинуть Германию из-за гонения фашистов), ещё раз исследовать химическую природу бета-излучателей, возникающих в уран – нейтронных реакциях. Они выявили, что в осадок выпал барий. Исследуя продукты облучения урана нейтронами с использованием метода носителей, обнаружили во фракциях, осажденных с лантаном и барием, радиоактивность, которая не менялась при дробной кристаллизации солей бария, когда радий должен отделяться от бария. Следовательно, продукты облучения урана нейтронами содержат радиоактивные изотопы лантана и бария. В лабораторном журнале учёные записали :  $A_U + A_n = A_{Ba} + A_{Tc}$  . Это означало: сумма массовых чисел урана и нейтрона примерно равна сумме массовых чисел бария и технеция.

Учёные не сделали однозначного вывода о совершённом ими открытии, но поспешили результаты исследований отправить в журнал.

22 декабря 1938 г. в редакцию журнала «Натурвиссеншафтен» («Naturwissenschaft») (Берлин) поступает статья немецких физиков О. Гана и Ф. Штрассмана «О доказательстве существования и свойствах щелочноземельных металлов, возникающих при облучении урана нейтронами». В статье было написано об образовании ядер бария.

28 января 1939г. в редакцию журнала «Натурвиссеншафтен» поступает вторая статья немецких физиков О. Гана и Ф. Штрассмана «Доказательство возникновения активных изотопов бария из урана и тория при облучении нейтронами».

Эти работы, проведённые в институте кайзера Вильгельма в Берлине – вотчине Макса Планка, патриарха всех физиков – ядерщиков, закрепили приоритет немецких физиков в открытии цепной ядерной реакции. За открытие цепной ядерной реакции О. Ган и Ф. Штрассман были удостоены Нобелевской премии в 1944 г. «Ныне, когда прошло уже много лет с того времени, как был открыт процесс деления ядер атомов, можно с уверенностью сказать, что это было одно из тех редких открытий, которое оказало значительное влияние на жизнь всего человечества» (академик А.М. Петросьянц).



О. Ган



Ф. Штрассманн

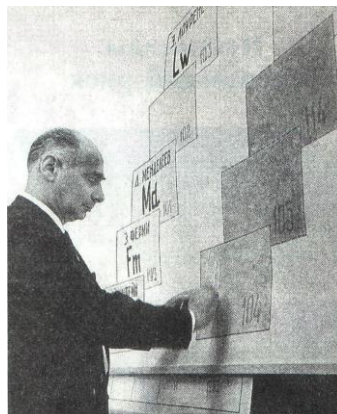
Чуть позже Лиза Мейтнер и Отто Фриш своими экспериментами доказали, что ядра урана – 235 делятся под действием медленных нейтронов на два осколка. Они ввели термин «деление ядер». Деление ядер урана сопровождается выделением энергии примерно 200 МэВ, при этом число нейтронов на один акт деления составляет 2,5. Именно это обстоятельство позволяет осуществлять цепную ядерную реакцию с высвобождением огромного количества энергии.

В Принстоне Н. Бор и А. Уилер приступили к разработке теории деления ядра. Они ссылались на работы сотрудника Ленинградского физико-технического института Я.И. Френкеля, который независимо от Бора и Уиллера предложил теорию деления ядер. После расчетов Ю.Б. Харитона и Я.Б. Зельдовича, Э. Ферми, Ф. Жолио–Кюри общепринятым стало положение о цепном характере деления ядер урана.

В июне-августе 1939 года группа французских учёных под руководством Жолио – Кюри и Халбана, запатентовала ряд изобретений, которыми защищалась промышленная собственность как на способ контролируемого использования ядерной энергии, так и на способ осуществления цепной ядерной реакции. Право на эти патенты было закреплено за Национальным центром научных исследований Франции. Патенты были зарегистрированы только в Австралии.

Впервые о возможности осуществления управляемого процесса деления ядер урана заявили в 1940 г. Я.Б. Зельдович и Ю.Б. Харитон. Расчеты показали, что необходимо иметь материал высокой чистоты и создать критическую массу. Поскольку деление ядер урана-235 с большей вероятностью осуществляется медленными нейтронами, то необходимо применение замедлителей, например графита.

В 1940 году аспирантами И.В. Курчатова Г.Н. Флеровым и К.А. Петржаком открыто явление спонтанного деления ядер урана, что свидетельствовало о возможности первоначального возбуждения цепной реакции деления ядер урана без внешних источников нейтронов. По мнению Флерова и Петржака под сообщением о данном открытии должна стоять также и подпись И.В. Курчатова, но он отказался его подписывать, так как не хотел затенять своих учеников.



Г.Н. Флёрв



К.А. Петржак

В том же 1940 году американские физики Э. Мак–Миллан и Абельсон доказали, что при облучении урана нейтронами получается новый элемент: нептуний (Np) с атомным номером 93. Нептуний-239 является  $\beta$ -активным излучателем с периодом полураспада 2,3 суток.

В 1940-41 годах Г. Сиборг, Валем Э. Мак–Миллан, Дж. Кеннеди и Сэгре получили изотоп элемента № 94 с массовым числом 238 путем бомбардировки урана в циклотроне дейтронами с энергией 14 Мэв. Этот элемент назвали плутонием (Pu). Химия плутония-238 изучалась микрохимическими методами на микрограммовых количествах, полученных на циклотроне. Лишь после работ с  $Pu^{238}$  было установлено, что распад  $Np^{239}$  приводит к образованию долгоживущего изотопа  $Pu^{239}$  с периодом полураспада 24390 лет. Нептуний и плутоний по традиции названы по именам планет, следующих за планетой Уран.

Громадное практическое значение имеет изотоп  $Pu^{239}$ , который наряду с  $U^{235}$  является изотопом, делящимся под воздействием медленных нейтронов на два осколка с высвобождением громадного количества энергии и выбрасыванием нескольких нейтронов, способных поддерживать цепную реакцию деления ядер. (В 1951 году Глен Теодор Сиборг вместе со своим коллегой Э. Мак - Милланом получил Нобелевскую премию «за открытия в области химии трансурановых элементов»).

Уже 8 декабря 1941 г. руководство США поддержало Уорнеста Лоуренса об активизации исследований по использованию плутония – 239 в качестве использования его в создании бомбы.

Во многом инициированные учёными-атомниками (Сциллард, Ферми, Вигнер, Теллер) в 1940 году в США начинаются работы по созданию атомной бомбы, закодированные под названием Манхеттенский проект. Руководителем проекта назначен генерал Лесли Гровс, научным руководителем – доктор Юлиус Роберт Оппенгеймер.

20-22 декабря 1941 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета начались интенсивные исследования, которыми руководил лауреат Нобелевской премии Артур Комптон. Исследования ставят своей целью накопление данных по проектированию и строительству ядерных реакторов и заводов по выделению плутония из облучённого ядерного горючего.

В ноябре 1942 г. создана Лос-Аламосская ядерная лаборатория США.

Под руководством Э. Ферми 2 декабря 1942 года в Чикаго запущен первый в мире атомный реактор, которому Э. Ферми разрешил работать всего 28 минут. Критическая масса составила 46 тонн урана, размещенного среди 385 т чистого графита. Знакомясь с разведывательными материалами по этому проекту, И.В. Курчатов оценил это событие «как крупнейшее явление в мировой науке и технике».

Затем были построены промышленные реакторы для наработки плутония-239. За 1942–45 годы было наработано урана 235 и плутония-239 на три атомные бомбы.

В январе 1943 г. получено разрешение от американских властей на постройку газодиффузионного завода для разделения изотопов урана -238 ( $U^{238}$ ) и урана – 235 ( $U^{235}$ ) в долине

реки Теннесси (Оук – Ридж, штат Теннесси). Весной 1945 г. на заводе по разделению изотопов урана получена продукция – высокообогащённый  $U^{235}$ , из которого изготовлена ядерная бомба «Малыш», сброшенная на Хиросиму 6 августа 1945 г.

16 июля 1945 г. в пустыне Аламогордо (штат Нью-Мексико) произведено успешное испытание первой в мире атомной бомбы (на основе  $U^{235}$ ).

6 и 9 августа 1945 года американские атомные бомбы разрушили японские города Хиросиму и Нагасаки, погибли сотни тысяч мирных жителей.

12 августа 1945 г. выходит в продажу книга Г.Д. Смита «Атомная энергия для военных целей», представляющая собой официальный отчёт о разработке ядерной бомбы. На русский язык книга была переведена в ноябре 1945 г. и издана в январе 1946 г. тиражом в 30 000 экз.

Работы по созданию первой советской ядерной бомбы начались в 1943 г. под руководство И.В. Курчатова и завершились успешным испытанием «изделия» на Семипалатинском полигоне в августе 1949 г.



И.В. Курчатов

Становление урановой промышленности происходило в тесной связи с потребностями промышленности в этом металле.

Первый этап охватывает период с 1853 года по 1900 годы. Урановые руды гидротермального месторождения Иоахимсталль (Чехия) перерабатывались в небольших количествах с целью получения соединений урана, применяемых для окраски стекла, фарфора, эмалей. 1900–1942 годы можно с полным основанием считать радиевым периодом развития урановой промышленности. Урановые руды перерабатывались, в основном, с целью получения солей радия. Они широко использовались в научных исследованиях при изучении строения атома, ядерных реакций, в медицине для лечения злокачественных опухолей.

В 1906 году начал действовать первый центр добычи радия и урана – Иоахимсталль (с 1918 года – Яхимово). С 1923 года развернулась добыча радия из руд месторождения Шинколовбе (бывшее Бельгийское Конго, сейчас Заир). В 1933 году началась переработка руд месторождения Эльдорадо в районе Большого Медвежьего озера (Канада). В США радий получали при переработке карнотитовых руд плато Колорадо (с 1913 года). В России первые препараты радия получены под руководством В.Г. Хлопина в 1921 году из Тюямуюнской руды (Таджикистан).

Всего за 1906–1939 годы было получено 1000 г радия в виде бромидов и хлоридов. Попутно выделено 4000 т урана, это количество урана значительно превышало мировую потребность в уране.

Сокращалась потребность в радии в связи с открытием более дешевых источников радиоактивного излучения. Максимальное количество радия (240 г) было получено в 1939 году. Масштабы добычи урановых руд значительно сократились к началу второй мировой войны.

Положение в урановой промышленности резко изменилось с открытием цепной ядерной реакции деления урана. В связи с возросшим спросом на уран темпы развития урановой промышленности резко увеличились. Основной целью переработки урановых руд стало получение металлического урана для ядерных реакторов – накопителей плутония, диоксида урана – для изготовления тепловыделяющих элементов атомных электростанций (АЭС), гексафторида урана – для разделения изотопов урана. Накапливались стратегические запасы дефицитных материалов: урана-235 и плутония-239.

Если рассматривать изменение масштабов производства урана по годам, то можно отметить три этапа. С 1940 по 1960 годы наблюдалось резкое увеличение производства урана с 1000 тонн до 40 тыс. тонн в год (без стран Совета экономической взаимопомощи). Основными производителями урана являлись США (39%), Канада (35%), ЮАР (16%). С 1961 года начался спад в производстве урана, вызванный значительным объемом накопленных стратегических запасов и слабым развитием атомной энергетики. В 1966 году производство урана снизилось до 17 тыс. тонн (без стран СЭВ). Новый подъем в производстве урана связан уже с развитием атомной энергетики. В 1980 году в капиталистическом мире произведено 44 тыс. тонн урана. С 1982 года начался новый спад в производстве урана. В 1987 году производство урана составило 36 тыс. тонн (без стран СЭВ). Общепланетное производство урана снизилось с 61 тыс. тонн в 1988 году до 32 тыс. тонн в 1994 году. Это снижение связано с достижением соглашений о сокращении количества ядерных зарядов, а также с использованием в ядерной энергетике накопленных складских запасов.

Мировое производство урана в 1998 году составило 33730 тонн, в 1999 году – 31065 тонн, в 2000 году 34750 тонн. То есть, с 2000 года начался новый подъем в производстве урана. В 2001 году мировое производство урана составило 36 тыс. тонн, в том числе в Канаде 11 тысяч тонн и в Австралии – 8 тыс. тонн. В 2002 году производство урана возросло до 40 тыс. тонн. В то же время АЭС израсходовали 64 тыс. тонн, разница в 24 тыс. тонн покрыта за счет складских запасов.

В 2005 г. мировая добыча урана составила 40 219 т (рис.1).

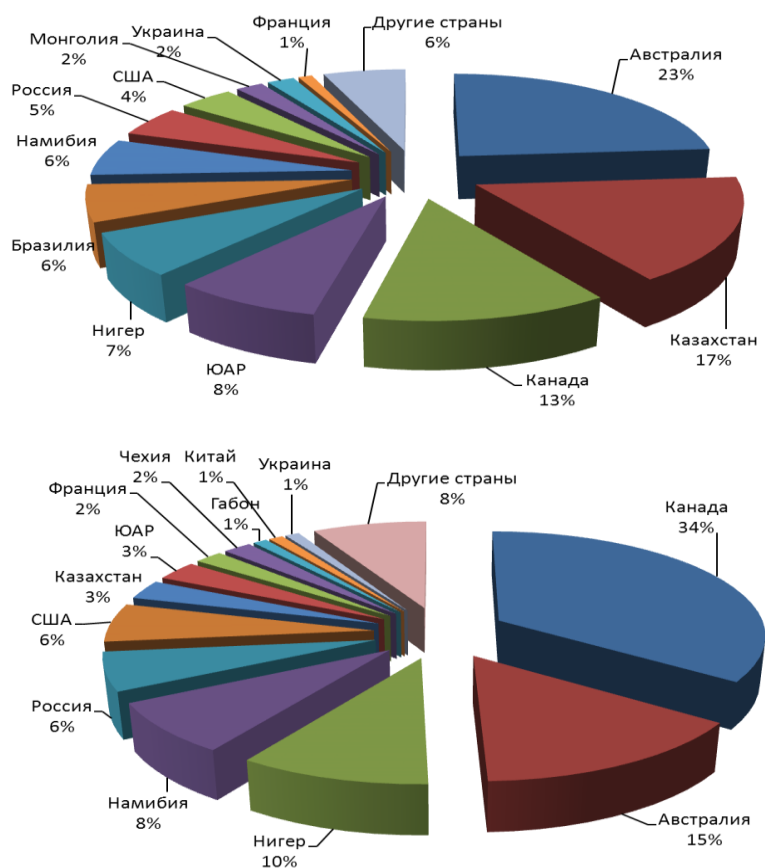


Рис.1. Мировые запасы и производство урана в 2005 году

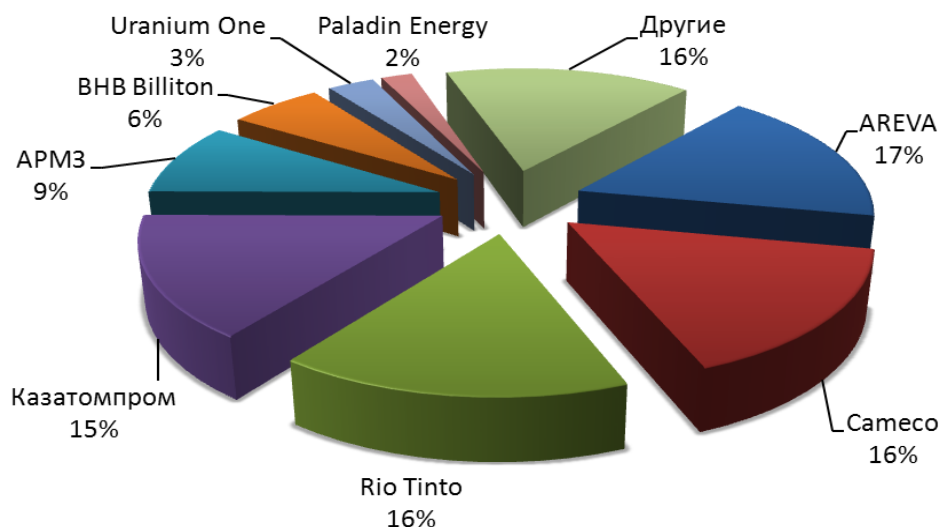
Впервые за несколько лет годовой прирост добычи урана в мире составил 15%, превысив все прогнозы консалтинговых компаний. В 2009 году в мире было добыто 50600 т урана.

Изменилась и география добычи. Ведущие позиции занял Казахстан, где был достигнут прирост в 63% по сравнению с 2008 годом и получено 13820 т урана. В результате доля этой страны в мировой добыче урана составила 28%. (рис.2).



**Рис.2. Добыча урана в 2009 г. основными странами – производителями**

Среди добывающих компаний на первое место по итогам 2009 года вышла французская AREVA с 8623 т добытого урана. Эта компания владеет предприятиями в Канаде, Нигере, Казахстане и Франции. В числе лидеров – также канадская Cameco и британская Rio Tinto (рис.3).



**Рис.3. Добыча урана в 2009 г. крупнейшими компаниями, %**

По данным Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) на конец 2002 года в 31 стране мира действовало 438 атомных реакторов общей мощностью 359 млн. кВт и с годовой выработкой 2665 млрд. кВт·ч электроэнергии, что составляет 17% от выработки электроэнергии в мире. В ряде стран доля электроэнергии, вырабатываемой на АЭС, гораздо выше среднемировой (Франция – 78%, Литва – 81%, Бельгия – 58%, Украина – 45%, Ю. Корея – 41%, Швейцария – 40%, Япония – 34%, Швеция – 47%, Германия – 28%, Великобритания – 22%, США – 19,8%). Многие государства, ранее не использовавших атомную энергию, обнародовали планы строительства АЭС. Главными причинами являются снижение уровня

обеспеченности запасами углеводородного сырья и повышение цен на энергоносители на фоне непрерывного роста мирового энергопотребления.

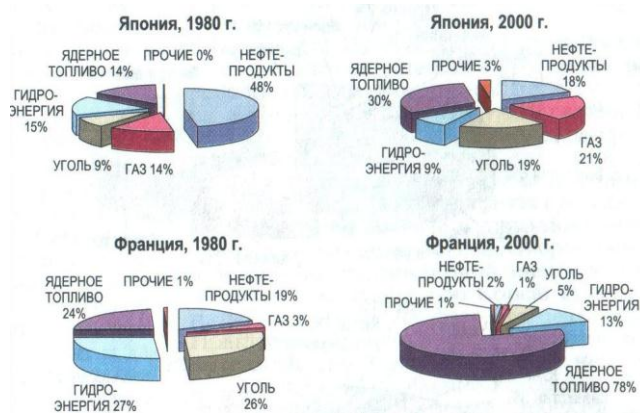
Необходимое увеличение доли АЭС в электроэнергетике связано и с рядом весомых преимуществ АЭС перед тепловыми электростанциями, работающими на природном газе, нефти, мазуте, угле. Главными стимулами являются экономические и экологические преимущества. Цена атомной энергии в странах Западной Европы ниже по сравнению со станцией, работающей на газе, в 2,5 раза, мазуте – в 1,5 раза и угле – в 1,5 раза.

В 1999 г цена 1 кВт-ч электроэнергии на АЭС США составила 1,83 цента, что значительно ниже, чем на теплоэлектростанциях, работающих на угле (2,07 цента), нефти (3,18 цента) и газе (3,52 цента).

Об экономичности и экологической чистоте АЭС убедительно говорит опыт Франции. На встрече в торговой палате в Москве в конце 90-х годов представитель французской энергетической компании заявил: «Работа в течение 10 лет 34 реакторов мощностью 900 МВт каждый сэкономила для Франции не менее 150 млрд. франков и предотвратила выбросы в атмосферу опасных для здоровья высокотоксичных веществ: 10,3 млн.т. оксидов серы, 3,5 млн.т. оксидов азота, 0,4 млрд.т. углекислого газа и 1 млн.т. золы и пыли». По оценке эксплуатации АЭС мира в 2001 году эквивалентна снижению выбросов углекислого газа в размере 2,7 млрд.т., что составляет около 10% ежегодной эмиссии этого загрязнителя атмосферы. Одновременно на 2 млрд.т. снижается расход кислорода на сжигание топлива. На АЭС энергоотдача единицы массы топлива в 100000 раз больше, чем на угольных ТЭС. Блок АЭС мощностью 1 млн. кВт потребляет в год 30 тонн ядерного топлива со средним содержанием урана-235 3,33%. Золо-шлаковые отвалы, образующиеся в результате работы ТЭС мощностью 2 млн. кВт в течение одного года, занимают площадь 120 гектаров и содержат 800 тыс. тонн твердых отходов. В них содержатся ряд токсичных элементов (мышьяк – 90 тонн, барий – 300 тонн, ртуть – 20 тонн, ванадий – 70 тонн), а так же естественные радионуклиды, содержащиеся в угле. Это калий-40 (до 650 кг), уран-238 – 10000 кг и др. Содержание естественных радионуклидов в золе составляет от 50 до 9000 Бк/кг.

К тому же, сжигая огромное количество органического топлива, человечество тем самым уменьшает запасы ценного сырья, необходимого для органического синтеза ценнейших веществ.

Особенно примечателен в этой связи опыт таких высокоразвитых стран, как Франция и Япония. Всего за 20 лет – 1980 по 2000 год эти страны добились радикального изменения структуры потребления энергии. Франция снизила потребление нефтепродуктов в 10 раз, угля – в 5 раз, газа – в 3 раза за счёт усиленного развития атомной энергии. Япония также почти втрое уменьшила свою зависимость от ввозимых нефтепродуктов за счёт строительства АЭС (рис.4).

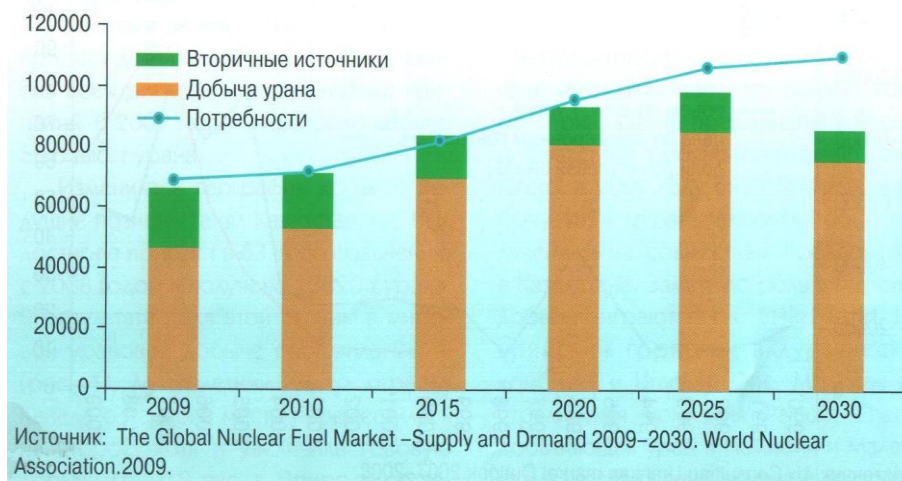


**Рис.4. Структура энергопотребления в Японии и во Франции**

В 2009 году потребности в сырье для атомных реакторов составили, по данным WNA (World Nuclear Association), 65405 т урана. В течение ближайших 20 лет количество атомных реакторов в мире может увеличиться вдвое (с 436 до 823), при этом мощность возрастёт ещё

больше. Особенно активно строить АЭС планируют Китай, Индия и США. В настоящее время в мире строится 53 атомных реактора. Ожидается, что мировым лидером в развитии атомной энергетики в ближайшие годы станет Китай, где кроме 11 действующих и 20 строящихся проектируется ещё 33 реактора. К середине XXI века эта страна станет крупнейшим потребителем урана.

Согласно прогнозной оценке WNA соотношения спроса и предложения, можно ожидать, что дефицит природного урана на рынке сохранится. При этом до 2020 года он может быть частично компенсирован из вторичных источников, то затем наступит время «острого дефицита» (рис.5).



**Рис.5. Соотношение спроса – предложения природного урана в период 2009 – 2030 гг.**

Чтобы в течение ближайших двух десятилетий обеспечить атомную энергетику ураном, его производство нужно удвоить. Это означает, что уже сейчас необходимо активизировать геологоразведочные работы на уран.

Всего, по данным CRU Group, в настоящее время в мире насчитывается около 3000 урановых проектов. Но качество перспективных месторождений по многим параметрам значительно хуже, чем на объектах, которые разрабатываются в настоящее время. Например, среднее содержание урана в разведываемых месторождениях на 60% ниже, чем в эксплуатируемых. Многие из месторождений находятся в сложных географических и климатических условиях. Всё это приведёт к тому, что затраты на производство урана со временем будут расти. Прогнозируется, что себестоимость добычи урана на рудниках, которые войдут в эксплуатацию в ближайшие двадцать лет, в среднем составит не менее 60 долл. за фунт  $U_3O_8$ .

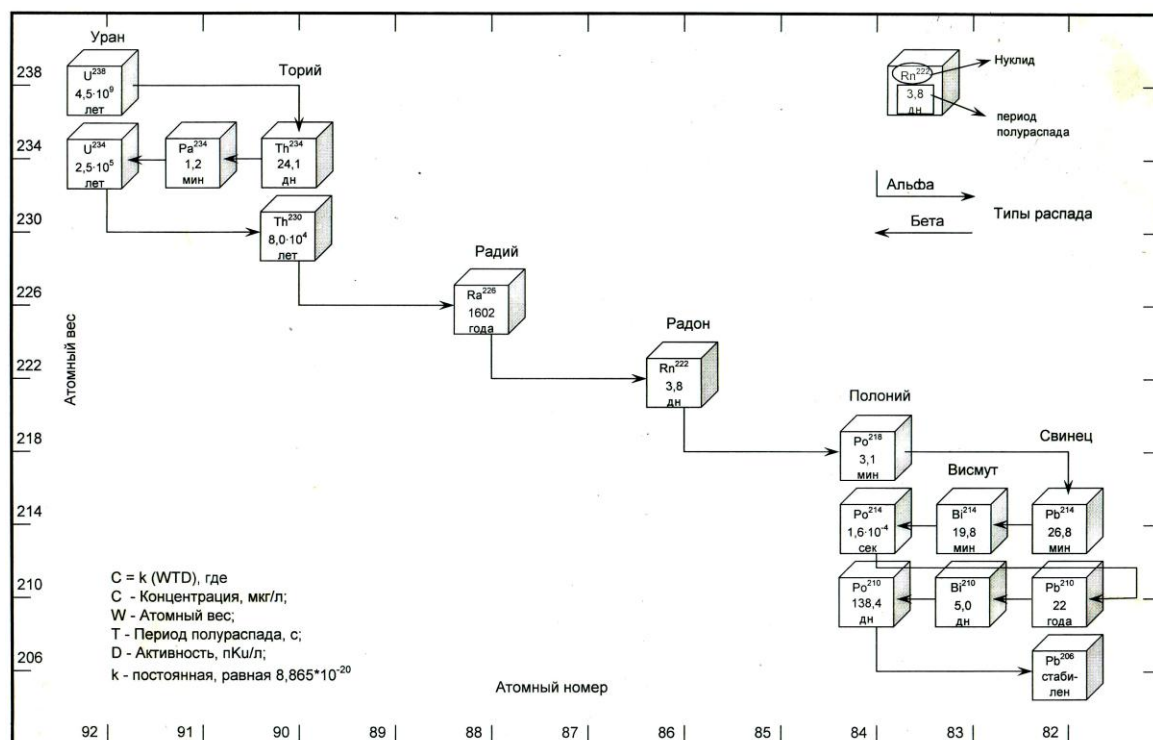
Однако, несмотря на очевидные высокие затраты на разработку запасов уранового сырья, растущий интерес к атомной энергетике во всём мире позволяет уверенно прогнозировать стабильный рост уранового рынка.

# Глава I. Физические, химические и физико-химические свойства урана и его важнейших соединений

## 1.1. 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 путём. Все изотопы урана нестабильны и распадаются с испусканием  $\alpha$ - или  $\beta$ - частиц. Наиболее долгоживущим и распространённым изотопом урана является  $U^{238}$  (его также называют  $U$ ). 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 (рис.1.1). Цепочка радиоактивного распада обрывается на стабильном изотопе свинца  $Pb^{206}$ .

Рис.1.1. Семейство урана-радия



При распаде  $U^{238}$  испускает  $\alpha$ - частицы энергией 4,18 МэВ. Изотоп не делится на медленных нейтронах, но используется для синтеза плутония. Деление  $U^{238}$  происходит на быстрых нейтронах с порогом  $1,0 \pm 0,1$  МэВ.

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. Цепочка радиоактивного распада обрывается на стабильном изотопе свинца  $Pb^{207}$ . При взаимодействии с медленными нейтронами из общего эффективного сечения 645 барн на поперечное сечение деления падает 545 барн; поперечное сечение конкурирующего процесса захвата нейтронов с образованием  $U^{236}$  равно 100 барн. В процессе деления на каждое ядро, подвергшееся делению, освобождается в среднем 2,5 нейтрона.

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  $U^{238}$  (рис.1.1). Период полураспада этого изотопа составляет  $2,48 \cdot 10^5$  лет. Содержание  $U^{234}$  в природном уране 0,0058%, практического значения он не имеет.

Искусственные изотопы урана с массовыми числами 227, 228, 229, 230, 231, 232, 237 и 240 представляют собой короткоживущие  $\alpha$ - или  $\beta$ - радиоактивные продукты. Получены они в результате различных ядерных реакций, практического значения не имеют.

Изотоп урана  $U^{239}$  важен в практическом отношении, так как он является промежуточным продуктом синтеза плутония.  $U^{239}$  неустойчив и распадается с испусканием  $\beta$ - частиц максимальной энергии 1,22 МэВ. Период полураспада этого изотопа составляет 23,5 мин. Изотоп способен к захвату тепловых нейтронов с эффективным поперечным сечением реакции 21,7 барн.

Большое практическое значение имеет изотоп  $U^{233}$ , образующийся в результате захвата изотопом тория  $Th^{232}$  медленного нейтрона и последующих  $\beta$ - превращений. Этот изотоп  $\alpha$ - активен, период его полураспада  $1,62 \cdot 10^5$  лет.

На свойствах изотопов урана основано одно очень примечательное изобретение – урановые часы. Возраст пород, составляющих земную кору, вычисляют по соотношению урана и радиогенного свинца ( $Pb^{206}$ ) – конечного продукта распада  $U^{238}$ .

Обычные часы дважды в сутки повторяют свои показания. Возраст же измеряется накопленным временем. Такое время отсчитывали древние клепсидры (рис.1.2), по желобам которых вода текла из сосуда в сосуд. В урановых часах по «желобу» ядерных превращений перетекают изотопы тяжёлых элементов. Здесь в отличие от клепсидры другие масштабы: вместо минут и часов – миллиарды лет.



**Рис.1.2. Старинная клепсидра**

Урановые часы – очень универсальный инструмент. Изотопы урана содержатся во многих породах. Концентрация урана в земной коре в среднем равна трём частям на миллион (3 ppm). Этого достаточно, чтобы измерить соотношение урана и свинца, а затем по несложным формулам радиоактивного распада рассчитать время, прошедшее с момента кристаллизации (образования) минерала.

Урано-свинцовым способом измерили возраст древнейших минералов, а по возрасту метеоритов определили и дату рождения планеты Земля. Рассчитан и возраст лунного грунта.

Отсчитать возраст минералов можно и по спонтанному делению урановых ядер. Осколки спонтанного деления с громадной скоростью врезаются в атомные порядки окружающего вещества. Они оставляют за собой следы, смещая атомы со своих мест. После определённой химической обработки (травления) следы осколков становятся видимы в микроскоп, их можно сосчитать. По отношению концентрации урана в исследуемом образце к «концентрации» треков вычисляют возраст минерала.

Так уран и его изотопы легли в основу метода измерения времени. А универсальность урановых часов была подтверждена много-много раз.

## 1.2. Уран в Периодической системе элементов

Уран – член семейства актиноидов, имеет порядковый номер 92 и атомную массу 238,029.

Для атомов всех элементов выявлена общая закономерность: электронная структура любого атома стремится к состоянию, при котором валентные электроны располагаются только во внешней или в следующей за ней оболочке. Исключением являются элементы, расположенные в группе лантаноидов и актиноидов. В этих группах электронная структура достраивается в третьей сверху оболочке (подгруппа 4f) у лантаноидов и в глубинной подгруппе 5f у актиноидов, начиная с тория.

Анализ атомного спектра газообразного урана показал, что основное состояние его электронной оболочки  $5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ . Причём 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. Отщепление валентных электронов при образовании соединений урана происходит в следующем порядке: сначала 6d электрон, затем 7s электроны, и в последнюю очередь 5f электроны. Электронные конфигурации и радиусы атомов урана представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Электронные конфигурации и радиусы атомов урана**

Валентность	Электронные оболочки					Атомный радиус, $\text{Å}^0$
	5f	6s	6p	6d	7s	
$U^0$	$5f^3$	$6s^2$	$6p^6$	$6d^1$	$7s^2$	1,42
$U^{+3}$	$5f^3$	$6s^2$	$6p^6$	-	-	1,21
$U^{+4}$	$5f^2$	$6s^2$	$6p^6$	-	-	1,05
$U^{+5}$	$5f^1$	$6s^2$	$6p^6$	-	-	0,91
$U^{+6}$	-	$6s^2$	$6p^6$	-	-	0,79

Известно, что в химическом отношении один и тот же элемент в разных валентных состояниях может иметь совершенно различные свойства. Это обстоятельство широко используется, например, при разработке технологий извлечения урана из руды и его выделения из растворов. Переменная валентность урана объясняет его повышенную реакционную способность, образование ураном многочисленных соединений, его высокую склонность к комплексообразованию. Лёгкая деформируемость электронной оболочки урана является причиной образования им окрашенных соединений.

По мере увеличения атомного веса в пределах каждой группы неметаллические свойства элементов ослабевают, а металлические усиливаются. И, наоборот, с увеличением номера группы металлические свойства элементов снижаются, а неметаллические повышаются. Уран, находящийся под влиянием этих двух противоположных тенденций, обнаруживает сильно выраженные амфотерные свойства. В кислой и нейтральной средах он образует катионы (двухвалентные ионы уранила  $UO^{+2}$ ). В щелочной среде уран образует анионы уранатов и полиуранатов. Для урана различной валентности характерны сравнительно большие ионные радиусы, поэтому соединения урана в большинстве нелетучи, и только гексафторид урана ( $UF_6$ ), в котором у урана наименьший ионный радиус, а фтор-ион сравнительно велик, летуч уже при комнатной температуре.

Уран обладает слабым сродством к сере и сильным – к кислороду. Поэтому металлический уран не встречается в природных условиях, нет также и сернистых минералов урана. Напротив, окислы урана распространены в природе чрезвычайно широко.

## 1.3. Металлический уран

Металлический уран – плотный серебристо – белый металл, хорошо полируется. Он тускнеет на воздухе, приобретает сначала тёмно-золотистый цвет, затем покрывается различными оттенками фиолетового цвета и, наконец, становится чёрным. Тонкоизмельчённый уран сильно пирофорен. Компактный металл при комнатной температуре достаточно устойчив на воздухе, окисляясь лишь с поверхности. При нагревании воспламеняется и равномерно горит при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  до полного превращения в окись.

Уран имеет три кристаллические модификации. Различают полупластическую низкотемпературную  $\alpha$  – фазу с орторомбической решёткой, хрупкую среднетемпературную  $\beta$  – фазу с тетрагональной структурой и пластичную высокотемпературную  $\gamma$  – фазу урана, которая имеет объёмноцентрированную кубическую решётку. Критические температурные точки превращения фаз урана:  $\alpha \rightarrow \beta$   $668^{\circ}$  и  $\beta \rightarrow \gamma$   $744^{\circ}$ .

Плотность металлического урана  $\alpha$  –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  $17 \text{ г/см}^3$ . Наличие в уране углерода приводит к уменьшению плотности урана согласно эмпирического уравнения

$$\rho = 19,05 - 2,14C,$$

где  $C$  – содержание углерода в уране, %масс. Это уравнение верно для содержаний углерода в пределах 0,01-0,23%.

Температура плавления урана равна  $1132^{\circ}\text{C}$ . Наличие углерода в уране несколько снижает температуру плавления. Температура кипения равна  $3818^{\circ}\text{C}$ . Удельная теплоёмкость при  $27^{\circ}\text{C}$  составляет  $6,649 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$ . Атомный радиус урана в металлической форме равен  $1,421 \text{ \AA}$ . Упругость паров металлического урана в зависимости от температуры описывается уравнением

$$\lg P = - 10^5/4,57T - 2,04 \lg T + 15,4,$$

где  $P$  – давление паров металлического урана, мм рт. ст.;  $T$  – абсолютная температура,  $^{\circ}\text{K}$ .

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. При комнатной температуре на воздухе уран медленно окисляется: сначала образуется желтовато-зелёная плёнка окислов, которая со временем темнеет, и через 3-4 суток поверхность урана становится чёрной. С повышением температуры скорость окисления урана на воздухе увеличивается. При этом скорость окисления увеличивается с  $230\text{-}250^{\circ}\text{C}$  (рис.1.3).

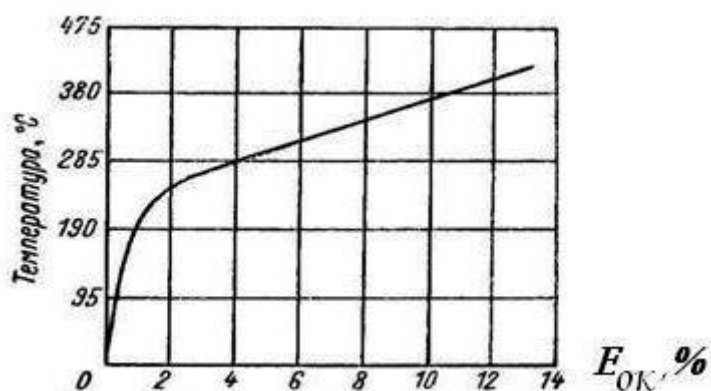


Рис.1.3. Окисление компактного металлического урана на воздухе при различной температуре за 4 ч

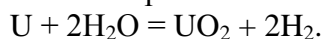
Единственным продуктом окисления урана на воздухе – является двуокись урана. В интервале 100 – 200<sup>0</sup>С возможно образование как двуокиси, так и закиси – окиси урана; при более высокой температуре преобладает закись – окись урана.

К азоту металлический уран более инертен, чем к кислороду. До температуры 400<sup>0</sup>С реакция не протекает, но при температуре выше 800<sup>0</sup>С скорость азотирования резко возрастает, при этом образуется нитрид урана U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Эта плёнка не защищает металл от азотирования.

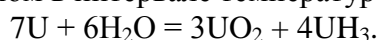
С водородом уран реагирует при 200 – 300<sup>0</sup>С с образованием порошкообразного реакционноспособного продукта – гидрида урана UH<sub>3</sub>. Гидрид урана превращается в очень реакционноспособный, тонкий металлический порошок при нагревании в вакууме. Гидрид урана – исключительно сильный восстановитель и очень часто применяется при получении многих чистых соединений урана. Гидрид урана можно сделать устойчивым к самовоспламенению путём его окисления в строго контролируемых условиях, в результате чего частицы покрываются защитной окисной плёнкой.

Уран интенсивно реагирует с газообразным фтором с образованием гексафторида урана UF<sub>6</sub> – важнейшего соединения в технологии. Реакция начинается при 25<sup>0</sup>С и протекает с выделением тепла ( $\Delta H = 2,2 \cdot 10^3$  ккал/кг урана). Металлический уран легко вступает в реакцию с BrF<sub>3</sub>, ClF<sub>3</sub> в растворах соответственно Br<sub>2</sub> и HF с образованием UF<sub>6</sub>.

С водой уран реагирует медленно и то – при кипении



Водяной пар реагирует с ураном в интервале температур 150 - 250<sup>0</sup> по реакции



Концентрированная HF слабо реагирует с ураном даже при нагревании. Это объясняется образованием на уране нерастворимой плёнки тетрафторида урана, предохраняющей металл от дальнейшего взаимодействия. Присутствие окислителей не увеличивает скорости реакции.

Соляная кислота хорошо растворяет металлический уран, скорость разложения резко возрастает с повышением температуры. В растворе образуются ионы трёх- и четырёхвалентного урана, а также чёрный остаток. Для полного растворения урана необходима добавка окислителя. Для растворения можно использовать также 0,05 М раствор H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в соляной кислоте. Трёхвалентный уран при этом не образуется.

С разбавленной серной кислотой (до бн.) уран реагирует только в присутствие окислителей с образованием сульфата уранила. С концентрированной серной кислотой уран взаимодействует только при нагревании, при этом образуется сульфат, бисульфат урана и продукты восстановления серной кислоты – сера, сероводород и сернистый газ.

Азотная кислота растворяет уран с образованием нитрата уранила. Скорость растворения зависит от многих факторов: концентрации кислоты, температуры, наличием катализаторов и т.д. Присутствие в растворе фосфорной кислоты и нитратных солей ускоряет реакцию разложения.

В щелочных растворах уран практически не растворяется. Это свойство используют для снятия алюминиевых оболочек с урановых твэлов раствором щёлочи. Металлический алюминий быстро и полностью реагирует со сравнительно разбавленными растворами щёлочи с образованием растворимого алюмината натрия и газообразного водорода, а металлический уран с растворами щелочи не взаимодействует. Только в присутствии перекиси водорода возможно образование щелочных растворов перуранатов.

В порошкообразном виде металлический уран взаимодействует с углеродом при 800 – 1200<sup>0</sup>С с образованием UC и UC<sub>2</sub>. Реакция урана с углеродом имеет важное практическое значение, так как в печах восстановительной плавки урана для футеровки иногда используют графит. При плавлении урана в графитовом тигле получается устойчивая плёнка карбидов урана, предохраняющая футеровочный материал от дальнейшего разъедания.

Из окислов металлов с расплавленным ураном не взаимодействуют лишь более термодинамически устойчивые окислы – Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>. С учётом этого не-

которые из перечисленных окислов нашли применение в качестве футеровочного материала ( $\text{CaO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ).

Менее термодинамически устойчивые окислы, такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , восстанавливаются металлическим ураном, и, следовательно, в металлургии урана не могут быть использованы.

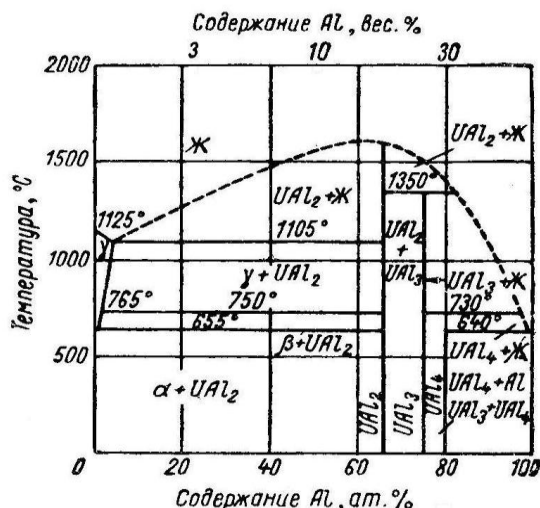
Расплавы хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов не взаимодействуют с расплавленным ураном, так как химическое сродство этих металлов к галогенам выше, чем сродство урана. Некоторые из фторидов, например, фторид кальция и магния используют для футеровки печей восстановительной плавки.

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

Не смешиваются с расплавленным ураном расплавы магния и кальция. Это обстоятельство используется при восстановлении окислов и галогенидов урана металлическими магнием и кальцием: получаемый металлический уран не содержит металлов – восстановителей.

При сплавлении урана с различными металлами получают интерметаллические соединения. Наибольшее практическое значение из них имеют интерметаллиды в системах уран – алюминий, уран – никель, уран – молибден, уран – цирконий и другие. Дело в том, что обогащенный уран, используемый в качестве атомного горючего, входит в состав алюминиевых и циркониевых сплавов. Сплавление металлического урана с молибденом, цирконием или ниобием повышает стойкость урана к радиационным повреждениям и коррозии. В качестве расплавленного металлического реакторного горючего используются интерметаллиды урана и висмута и эвтектические сплавы урана с железом и никелем.

Состав интерметаллических соединений зависит как от температуры, так и от соотношения металлов в системе. На рис.1.4 показана диаграмма состояния системы уран – алюминий.



**Рис.1.4. Диаграмма состояния системы уран – алюминий**

За исключением реакторов, работающих на гомогенном горючем и двуокиси урана, некоторые современные реакторы используют уран в металлическом состоянии: в виде сплава или чистого металла.

Получают металлический уран высокотемпературным восстановлением тетрафторида урана кальцием или магнием.

#### 1.4. Окислы урана

Кислородные соединения урана играют важную роль в технологии производства урана и ядерной энергетике. Кислородные соединения урана термодинамически устойчивы. 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.1.5).

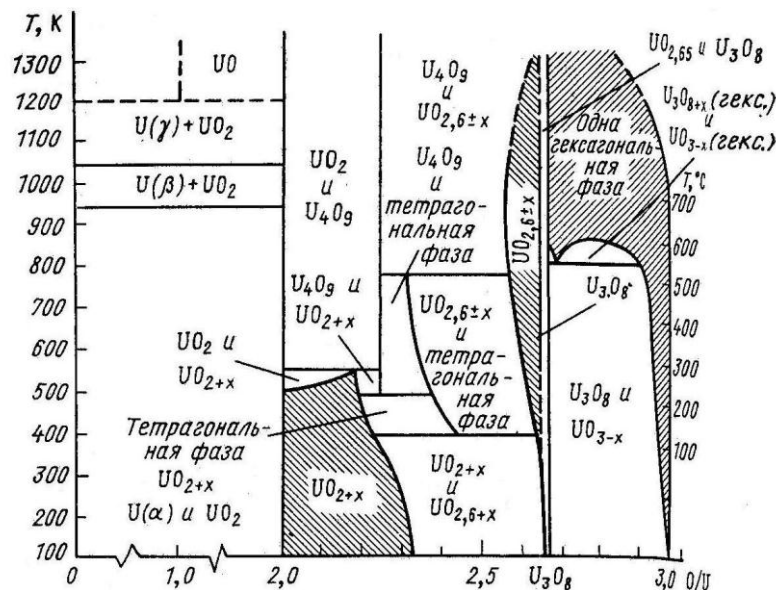


Рис.1.5. Диаграмма состояния системы уран – кислород

Установлено, что для состава  $UO_{2,00} - UO_{2,25}$  фаза окисла гомогенна и увеличение содержания кислорода сверх стехиометрического количества не связано с изменением кристаллической структуры двуокиси урана. Наблюдается лишь некоторое изменение параметра решётки (от  $5,448 \text{ \AA}$  у двуокиси до  $5,420 \text{ \AA}$  у окисла состава  $UO_{2,25}$ ).

Фаза двуокиси урана устойчива в интервале  $20-946^\circ\text{C}$ ; окисел урана состава  $UO_{2,05}$  до  $550^\circ\text{C}$  состоит из двух фаз, представляющих собой смесь  $UO_{2,00}$  и  $UO_{2,25}$ , а выше этой температуры однофазен. Аналогично и окислы урана состава  $UO_{2,15}$  и  $UO_{2,20}$  до соответственно  $850$  и  $960^\circ\text{C}$  являются двухфазной системой. При более высокой температуре система становится однофазной. Окисел урана состава  $UO_{2,25}$  представляет собой гомогенную систему в интервале температур  $100 - 960^\circ\text{C}$ . Это хорошо видно из диаграммы (рис.1.5), левая часть.

При увеличении кислорода окисел  $UO_{2,25}$  образует двухфазную систему. В интервале температур  $20 - 950^\circ\text{C}$  и при составе окислов  $UO_{2,30} - UO_{2,60}$  система представляет смесь двух фаз состава соответственно  $UO_{2,25}$  и  $UO_{2,62}$ .

При ещё большем содержании кислорода в окислах урана и температуре выше  $100^\circ\text{C}$  образуется одна гомогенная фаза состава  $UO_{2,62} - UO_{3,00}$ .

В системе U – O было установлено существование следующих фаз:

Фаза	Плотность, г/см <sup>3</sup>
UO	13,63
UO <sub>2</sub>	10,96
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	11,16
U <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	-
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	8,39
α – UO <sub>3</sub>	8,34
β – UO <sub>3</sub>	7,15

Рассмотрим свойства некоторых из этих фаз.

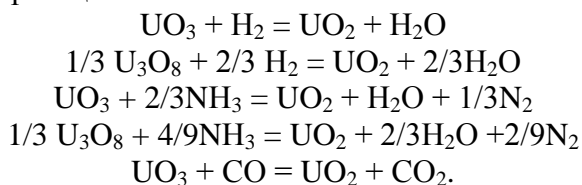
Моноокись урана (UO) встречается только в виде тонких плёнок на уране. Это хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском. Моноокись имеет кубическую решётку типа NaCl. Изучено это соединение мало и не получено в макроколичествах.

*Двуокись урана* ( $\text{UO}_2$ ) - вещество тёмно – коричневого цвета с кристаллической кубической структурой типа  $\text{CaF}_2$ . Её плотность равна  $10,96 \text{ г/см}^3$ . Насыпной вес находится в пределах  $3,76\text{-}4,96 \text{ г/см}^3$ . Двуокись урана термодинамически устойчива при нагреве в вакууме или в восстановительной среде до  $1600^\circ\text{C}$  и плавится при температуре примерно  $2760^\circ\text{C}$ . Отличные высокотемпературные свойства  $\text{UO}_2$  позволяют использовать её в качестве тугоплавкого материала. Она является полупроводником, и её электрическое сопротивление заметно уменьшается с повышением температуры. Даже при высоких температурах двуокись урана практически нелетуча.

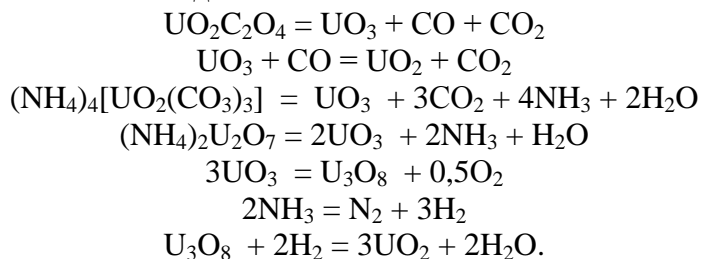
Для применения двуокиси урана в качестве ядерного горючего большое значение имеют её механические и некоторые теплотехнические свойства. Положительным моментом является то, что в отличие от металлического урана линейное расширение двуокиси урана не зависит от кристаллографических направлений и по абсолютной величине значительно меньше, чем у металлического урана.

Отрицательным свойством двуокиси урана как ядерного топлива считается невысокая теплопроводность, затрудняющая теплоотвод от тепловыделяющих элементов. Добавкой некоторых окислов можно преодолеть этот недостаток двуокиси урана.

Удобнее всего её можно получить восстановлением  $\text{UO}_3$  или  $\text{U}_3\text{O}_8$  водородом, аммиаком или окисью углерода по реакциям



Двуокись урана получают также термическим разложением солей урана без доступа воздуха. Процесс идёт в несколько стадий:



Двуокись урана не реагирует с водой и её парами до  $300^\circ\text{C}$ , нерастворима в соляной кислоте, но растворима в царской водке и смеси  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ . Растворяется в серной кислоте и соде только в присутствии окислителей. Концентрированная азотная кислота реагирует с двуокисью урана с образованием уранилнитрата.

Водные щелочные растворы перекиси водорода растворяют двуокись урана с образованием перуранатов:



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

Двуокись урана образует твёрдые 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. Порошок двуокиси урана легко окисляется на воздухе даже при комнатной температуре скорость и полнота окисления зависят от крупности частиц. Частицы  $\text{UO}_2$  размером около  $0,1 \text{ мкм}$  в течение месяца окисляются при комнатной температуре на воздухе до окисла урана состава  $\text{UO}_{2,02}$ . Спрессованная и спечённая  $\text{UO}_2$  устойчива на воздухе и практически не окисляется.

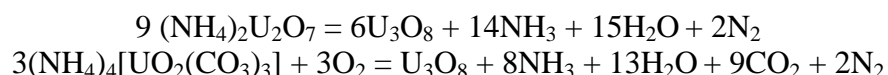
При окислении двуокиси урана при высоких температурах отмеченные закономерности сохраняются. Двуокись урана, полученная из диураната аммония, при  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  окисляется в атмосферном воздухе до  $\text{UO}_{2,34}$ , а при температуре  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  – до закиси-окиси урана.

При повышенной температуре двуокись урана фторируется фтористым водородом с образованием тетрафторида урана, а при действии фтора – гексафторида урана. Хлорирующие реагенты, не обладающие окислительной способностью, переводят двуокись урана в тетрахлорид урана. При хлорировании элементарным хлором получается смесь тетрахлорида и пентахлорида урана.

Двуокись урана получила признание как отличное реакторное горючее. В отличие от металлического урана она не обнаруживает анизотропных искажений под действием излучения реактора. При использовании высокообогащённой  $UO_2$  в качестве реакторного горючего порошок обычно диспергируется в материалах, обладающих высокой теплопроводностью (алюминий или нержависталь). В результате этого выделяющаяся за счёт деления урана энергия быстро передаётся теплоносителю.

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 – чёрный (иногда зелёно-чёрный). Закись окись имеет ромбическую структуру, её плотность равна  $8,39 \text{ г/см}^3$ , что позволяет отделять его от многих посторонних компонентов урано-смоляных руд гравитационными методами.

При температуре выше  $1000^\circ \text{C}$  закись-окись урана разлагается с образованием двуокиси урана. Закись – окись урана образуется при прокаливании при  $600 - 900^\circ \text{C}$  любого как низшего, так и высшего окисла или гидрата окисла урана, любой соли, образованной ураном и летучим основанием или кислотой. В промышленности её получают методом термической обработки (обжига) диураната аммония или уранилтрикарбоната аммония на воздухе при  $800 - 900^\circ \text{C}$ :



Закись – окись урана рассматривается иногда как  $UO_2 \cdot 2UO_3$  на основании того, что при растворении её в растворе присутствуют катионы  $U^{+4}$  и  $UO^{+2}_2$ . 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  $U(\text{UO}_4)_2$ . На основании измерения магнитной восприимчивости предложена формула  $U_2O_5 \cdot UO_3$ . Термодинамически закись – окись урана устойчива на воздухе в довольно узком интервале температур  $650 - 900^\circ \text{C}$ . При  $900^\circ \text{C}$  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  $U_3O_8 \cdot nH_2O$ , который не кристаллизуется и легко окисляется до  $UO_3$ .

При хранении на воздухе вес  $U_3O_8$  постепенно увеличивается, очевидно, как за счёт поглощения воды и углекислого газа, так и в результате окисления.

Таблица 1.2

**Содержание урана в закиси-окиси от времени пребывания на воздухе**

Время, месяцы	0 (исходная)	2,0	4,0	7,0	9,0
Содержание U в $U_3O_8$ , %	85,80	85,53	85,41	85,37	85,32

Это отражается на результатах анализа урана в закиси – окиси. Для снижения разницы в результатах определения содержания урана в  $U_3O_8$  очень эффективно использовать приём прокалки пробы перед анализом при температуре  $850^\circ \text{C}$  в течение нескольких часов с определением привеса пробы при прокаливании (ППП). Привес пробы при прокаливании (%) определяется из соотношения

$$\text{ППП} = [(P_{\text{п.п}} - P_{\text{н.п}}) \times 100] / P_{\text{н.п}}$$

где:  $P_{\text{п.п}}$  – вес пробы после прокаливания;  $P_{\text{н.п}}$  – вес непрокалённой пробы. Естественно, что ППП со временем будет снижаться. Содержание же урана в прокалённой пробе будет постоянным (табл.1.3).

Таблица 1.3

**Сравнительные данные по анализу U в  $U_3O_8$**

Наименование показателей	Результаты	
	Первое определение	Второе определение (через 9 мес.)
Содержание U в исходной пробе, % (непрокалённой пробе), [U] <sub>н.п.</sub>	85,80	85,32
Привес при прокаливании пробы (ППП), %	1,41	0,86
Содержание U в пробе после прокаливания (с учётом ППП), [U] <sub>п.п.</sub>	84,60	84,60

Закись – окись урана термически неустойчива, начиная с  $1000^{\circ}\text{C}$  она разлагается с отщеплением части кислорода; полное превращение  $U_3O_8$  в  $UO_2$  возможно лишь при температуре выше  $2000^{\circ}\text{C}$ .

Разбавленная серная и соляная кислоты слабо реагируют с  $U_3O_8$  даже при нагревании. Если добавить к этим растворам окислители (пиролюзит или азотную кислоту), то скорость растворения резко возрастёт. Концентрированная азотная кислота разлагает  $U_3O_8$  с образованием уранилнитрата. Водные растворы аммиака и щелочей на закись-окись урана не действуют. Карбонатные растворы выщелачивают шестивалентный уран.

При хлорировании или фторировании закись-окиси с помощью HCl или HF получаются соответственно смеси хлоридов или фторидов четырёхвалентного и шестивалентного урана.

При повышенных температурах закись – окись урана можно восстановить до металлического урана с помощью кальция или магния. При этих условиях углерод восстанавливает  $U_3O_8$  до  $UO_2$ .

Закись – окись урана можно сплавить с окислами других металлов с образованием твёрдых растворов и стехиометрических соединений.

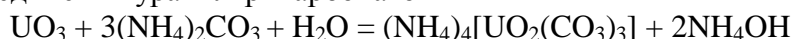
*Трёхокись урана ( $UO_3$ )* или оранжевая окись - промежуточный продукт в химической технологии урана, а также в процессах регенерации атомного горючего.  $UO_3$  встречается в некоторых окисленных урановых рудах в гидратированной форме. Плотность трёхокси уран лежит в пределах  $5,92 - 7,54 \text{ г/см}^3$ . Окисел термодинамически стоек на воздухе до температуры  $600^{\circ}\text{C}$ . Выше этой температуры  $UO_3$  начинает разлагаться, и вплоть до  $650^{\circ}\text{C}$  состав окисла непрерывно меняется от  $UO_3$  до  $U_3O_8$ . Различают аморфную трёхокись урана и четыре её кристаллические модификации.

Аморфную трёхокись урана получают прокаливанием перекиси урана при  $380-400^{\circ}\text{C}$ , разложением уранилоксалата, диураната аммония, уранилтрикарбоната аммония на воздухе при  $380-400^{\circ}\text{C}$ . Кристаллические модификации (оранжевую, жёлтую, красную) получают окислением  $U_3O_8$  кислородом при  $450-750^{\circ}\text{C}$  и давлении 30 – 150 атм. Четвёртую модификацию  $UO_3$  получают окислением закись – окиси урана атомарным кислородом при  $250-300^{\circ}\text{C}$ .

Для трёхокси урана характерны реакции восстановления. Такие вещества, как водород, щелочные и щелочноземельные металлы, восстанавливают  $UO_3$  до  $UO_2$ . Различные образцы трёхокси урана при нагревании на воздухе превращаются в закись – окись урана при различной температуре: аморфная  $UO_3$  – при  $450 - 500^{\circ}\text{C}$ , полученная разложением уранилнитрата – при  $690-700^{\circ}\text{C}$  и полученная из гидрата трёхокси урана – при  $500^{\circ}\text{C}$ .

Взаимодействуя с водой,  $UO_3$  образует несколько гидратов:  $UO_3 \cdot H_2O$ ;  $UO_3 \cdot 2H_2O$  и  $UO_3 \cdot 0,5H_2O$ . Все они термически неустойчивы и отщепляют воду в интервале температур  $50 - 300^{\circ}\text{C}$ .

Трёхокись урана обладает амфотерными свойствами. С кислотами она реагирует, образуя окрашенные в желто-зелёный цвет соли уранила. С сильными основаниями  $UO_3$  даёт практически нерастворимые в воде соли урановой кислоты. Трёхокись урана легко растворяется в водных растворах карбоната (бикарбоната) натрия или аммония с образованием прочных комплексных соединений уранилтрикарбонатов

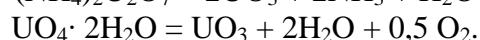
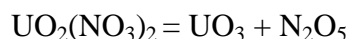


Трёхокись урана взаимодействует с оксалатом аммония, образуя хорошо растворимые аммонийуранилоксалаты.

Такие вещества, как водород, углерод, щелочные и щелочноземельные металлы, восстанавливают  $UO_3$  до  $UO_2$ .

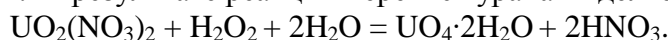
При обработке  $UO_3$  с помощью  $HCl$  или  $HF$  образуются соответственно тетрахлорид и тетрафторид урана. При взаимодействии с фтором  $UO_3$  образует гексафторид.

Получить трёхокись урана можно одним из нижеперечисленных способов при температуре 300-500<sup>0</sup>С:



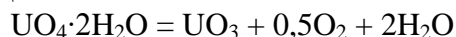
*Перекись урана (пероксид)* – одно из важнейших кислородных соединений урана, применяемых в технологии для тонкой очистки урана от примесей, а также в аналитической химии урана при гравиметрическом способе его определения. Оно окрашено в бледно-жёлтый цвет, имеет плотность 4,66 г/см<sup>3</sup>.

Пероксид получают действием избытка перекиси водорода на водный раствор уранилнитрата при хорошем перемешивании. Процесс осаждения рекомендуется вести при температуре 70-80<sup>0</sup> С и pH 3-4. В результате реакции перекись урана выделяется в осадок:



Поскольку в эти условия осаждается пероксид урана высокой степени чистоты, эта операция используется как в крупномасштабном производстве, так в аналитической химии урана.

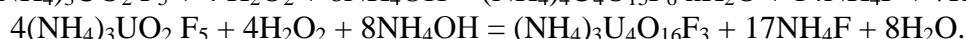
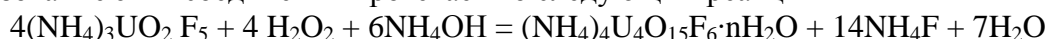
В безводном состоянии это соединение неизвестно. При дегидратации ( $t=90-195^0$  С) с потерей воды теряется и кислород:



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

Представляют интерес некоторые производные пероксида урана – особенно пероксифториды состава  $(NH_4)_4U_4O_{15}F_6 \cdot nH_2O$  и  $(NH_4)_3U_4O_{16}F_3$ .

Образование этих соединений протекает по следующим реакциям



Эти соединения используются при получении тетрафторида урана из технического диураната аммония. Окислы  $U_4O_9$  и  $U_3O_7$  образуют самостоятельные фазы нестехиометрического состава. Диаграмма состояния системы (рис.1.5) на участке, ограниченном этими соединениями, относительно проста при высоких температурах и очень сложна при низких из-за наличия метастабильных тетрагональных фаз, характерных для  $U_3O_7$ .

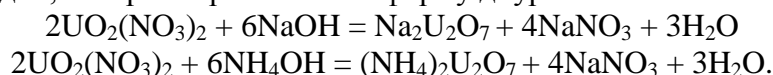
Соединения  $U_4O_9$  и  $U_3O_7$  являются промежуточными в процессе окисления  $UO_2$  до  $U_3O_8$ .

## 1.5. Уранаты

*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 легкорастворимых комплексных соединений шестивалентного урана – уранилтрикарбонатов.

При взаимодействии водных растворов солей уранила с основаниями выделяются жёлто-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.

Некоторые соли моноурановой кислоты, например  $\text{Na}_2\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , могут быть получены из водных растворов при определённых условиях. Практическое значение имеют лишь уранаты, полученные при высоких температурах взаимодействием трёхокси урана с окислами металлов.

При окислительном обжиге урановых пуд (операция предшествующая последующему выщелачиванию урана) уран необходимо перевести в форму, удобную для выщелачивания, а именно: в трёхокись или её производные. Обжиг на воздухе при сравнительно низких температурах даёт возможность окислить двуокись урана и закись-окись урана до трёхокси. Скорость реакции существенно зависит от температуры. При температуре 300–450<sup>0</sup>С реакция идёт очень долго; при повышении температуры до 600–650<sup>0</sup>С образуется закись – окись урана. При наличии в сырье ионов щелочных металлов или при внесении их в виде NaCl или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> получают моноуранаты урана, что стабилизирует шестивалентное состояние урана. Это обстоятельство широко используется при обжиге уранванадиевых карнотитовых руд.

При обжиге карнотитовых руд с добавкой 6-10% солей NaCl или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температуре порядка 800 - 850<sup>0</sup>С получается уранат натрия. Ванадий при этом переходит в водорастворимый ванадат натрия (NaVO<sub>3</sub>), а уран – в кислоторастворимый моноуранат натрия (Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>), что используется при последующем селективном выщелачивании сначала ванадия (водой), затем – урана (слабой серной кислотой).

## 1.6. Фтористые соединения урана

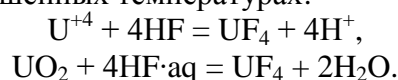
Фториды урана составляют исключительно важный класс соединений урана. Фториды урана занимают центральное положение при производстве металлического урана и разделении изотопов U<sup>238</sup> и U<sup>235</sup>. Некоторые термодинамические характеристики фторидов урана приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Термодинамические характеристики фторидов урана**

Фторид урана	Температура плавления, °С	ΔH образования из элементов, ккал/моль	ΔG, ккал/моль	S, ккал/град
UF <sub>3</sub>	1495	-357	-339	26,0
UF <sub>4</sub>	969	-443	-421	36,1
UF <sub>5</sub>	-	-488	-461	43,0
UF <sub>6</sub>	64	-505	-485	90,8

*Тетрафторид урана (UF<sub>4</sub>)* – кристаллическое вещество зелёного цвета. Получают тетрафторид урана либо осаждением его из водных растворов, в которых он находится в состоянии U<sup>+4</sup>, фтористоводородной кислотой, фторидами натрия или калия, либо фторированием UO<sub>2</sub> с помощью HF при повышенных температурах:



Тетрафторид выпадает из растворов в виде кристаллогидратов с различным количеством молекул воды в зависимости от условий осаждения. При осаждении из водных растворов он получается в виде двух модификаций – крупнозернистый зелёного цвета и мелкозернистый – голубого цвета. Модификации можно отделить друг от друга простым взмучиванием.

Тетрафторид урана, полученный высокотемпературным путём и не содержащий гидратной воды, в химическом отношении является неактивным веществом.

Плотность тетрафторида урана равна  $6,7 \text{ г/см}^3$ ; насыпной вес зависит от метода получения и колеблется в пределах  $1,5 - 3,5 \text{ г/см}^3$ .

Сильные восстановители (Ca, Mg) восстанавливают  $\text{UF}_4$  до металлического урана, что и используется в промышленности.

При обработке тетрафторида урана фтором в интервале  $250-400^\circ\text{C}$  получается гексафторид урана.

Гексафторид урана ( $\text{UF}_6$ ) – важнейшее соединение урана, обладающее уникальными свойствами. При температуре  $56,4^\circ\text{C}$  и давлении  $760 \text{ мм рт. ст.}$  он сублимируется (рис.1.6).

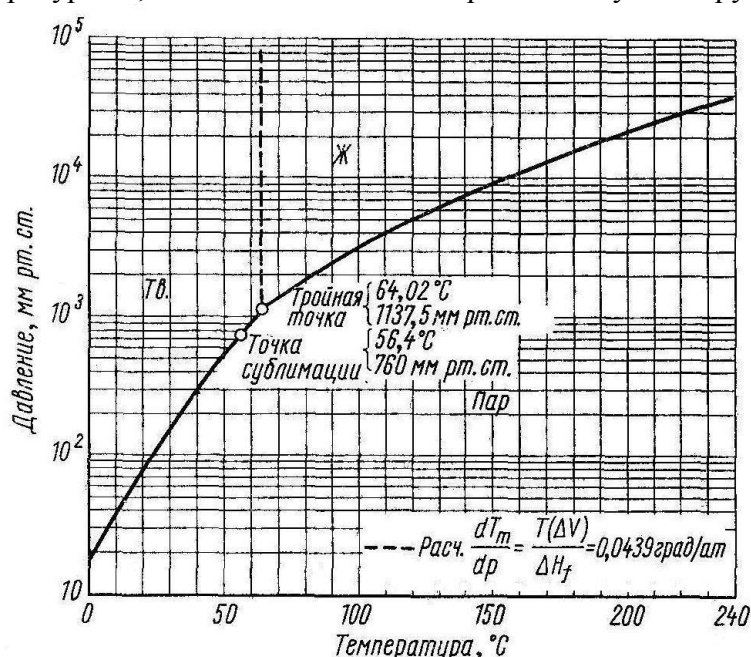


Рис.1.6. Диаграмма состояния гексафторида урана

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

При комнатной температуре  $\text{UF}_6$  – бесцветное летучее снегоподобное вещество, сублимирующее без плавления.

Гексафторид урана удобнее всего получать методом прямого фторирования тетрафторида урана. Он также может быть получен путём фторирования элементарным фтором при высоких температурах любых соединений урана.

Некоторые важнейшие свойства  $\text{UF}_6$  приведены в табл. 1.5.

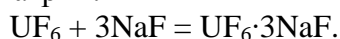
Таблица 1.5

**Важнейшие свойства  $\text{UF}_6$**

Молекулярный вес	352,07
Тройная точка	$64,02 \pm 0,05$ при $1147 \text{ мм рт.ст.}$
Точка сублимации	$56,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$ при $1 \text{ атм}$
$\Delta H$ сублимации	$11,50 \text{ ккал/моль}$ при $56,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$
$\Delta H$ испарения	$6,9 \text{ ккал/моль}$ при $64^\circ\text{C}$

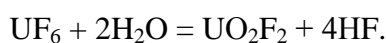
Основное химическое свойство UF<sub>6</sub> заключается в том, что он сильный фторирующий агент. Поэтому очень трудно найти материалы, пригодные для хранения UF<sub>6</sub>. Но при комнатной температуре медь, алюминий и никель, покрываясь в начальный момент защитной плёнкой фторидов, в дальнейшем становятся коррозионностойкими по отношению к UF<sub>6</sub>. При повышенных температурах (100 – 600<sup>0</sup>С) в качестве материалов для аппаратуры используют никель и сплавы на его основе: инконель или монель - металл.

Несмотря на высокий молекулярный вес, UF<sub>6</sub> ведёт себя почти как идеальный газ. Он обратимо сорбируется на фтористом натрии:



Благодаря чрезвычайно малому давлению UF<sub>6</sub> при температуре ниже 100<sup>0</sup>С фтористый натрий используют в качестве «улавливающего» агента для UF<sub>6</sub>. В интервале температур 300-400<sup>0</sup>С UF<sub>6</sub> легко десорбируется с соединения UF<sub>6</sub>·3NaF.

Гексафторид урана энергично реагирует с водой с выделением большого количества тепла по реакции



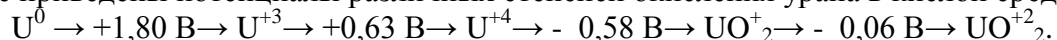
Гексафторид урана совместно с HF действует на многие материалы гораздо агрессивнее, чем сам по себе.

## 1.7. Химия водных растворов урана

### 1.7.1. Валентные состояния урана

Валентность урана в водном растворе меняются от +3 до +6. Не связанные в комплексы ионы урана, присутствующие в кислых растворах, записывают символами U<sup>+3</sup>, U<sup>+4</sup>, UO<sup>+2</sup><sub>2</sub> (пятивалентное состояние) и UO<sup>+2</sup><sub>2</sub> (шестивалентное состояние). Ионы UO<sup>+2</sup><sub>2</sub> и UO<sup>+2</sup><sub>2</sub> содержат два атома кислорода, которые образуют линейную структуру с атомом урана. Так как даже при очень высокой кислотности раствора атомы кислорода не могут быть удалены, ионы UO<sup>+2</sup><sub>2</sub> и UO<sup>+2</sup><sub>2</sub> нельзя рассматривать как продукты гидролиза катионов более высокого разряда.

Ниже приведены потенциалы различных степеней окисления урана в кислой среде.

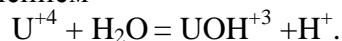


Из четырёх возможных окислительно-восстановительных состояний для водных растворов урана характерны только два – это шести и четырёхвалентное состояние.

Уран наиболее устойчив в шестивалентном состоянии. Причём характерной особенностью шестивалентного урана является то, что в водных растворах он присутствует только в виде иона уранила (UO<sup>+2</sup><sub>2</sub>). Известно немного восстановителей, которые способны восстанавливать ион уранила, да и то в специальных условиях. Соли уранила – устойчивые, хорошо растворимые в воде соединения; все они образуют характерные, присущие только иону уранила флуоресцирующие кристаллы. Желтовато-зелёный цвет и способность флуоресцировать сохраняют и водные растворы солей уранила.

Уран в четырёхвалентном состоянии уран менее устойчив. Растворы урана (U<sup>+4</sup>) достаточно устойчивы на воздухе в кислых растворах, особенно при низких значениях pH среды. Однако целый ряд обычных окислителей (Fe<sup>+3</sup>, MnO<sub>2</sub>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) легко переводят четырёхвалентный уран в шестивалентное состояние. Соли четырёхвалентного урана образуют более устойчивые растворы, окрашенные в зелёный цвет. Эти растворы могут быть получены восстановлением солей шестивалентного урана в водных растворах сильными восстановителями, такими как металлический цинк, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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  $pH > 2$   $U^{+4}$  гидролизуется в соответствии с уравнением



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

Трёхвалентный уран в водных растворах можно получить только при помощи сильных восстановителей. Водные растворы  $U^{+3}$  весьма неустойчивы. Являясь сильным восстановителем, трёхвалентный уран окисляется растворённым кислородом и даже восстанавливает воду до водорода. Лишь в специальных условиях удаётся получить растворы, содержащие  $U^{+3}$ . Соединения трёхвалентного урана не нашли практического применения.

Ион пятивалентного урана  $UO^{+2}_2$  относительно устойчив в узком интервале кислотности, близкой к  $pH 2$ , где он медленно диспропорционирует на  $U^{+4}$  и  $UO^{+2}_2$ . В более кислых растворах реакция диспропорционирования протекает очень быстро. Основной реакцией иона  $UO^{+2}_2$  является реакция диспропорционирования:



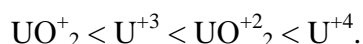
Ион пятивалентного урана  $UO^{+2}_2$  с трудом образует комплексные ионы, нерастворимые соли или экстрагируемые органическими жидкостями соединения.

### 1.7.2. Комплексообразование и гидролиз

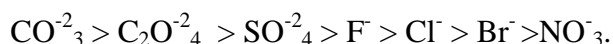
Как известно из курса общей химии, все положительно заряженные ионы в водных растворах обладают способностью к ассоциации с молекулами воды (гидратация и гидролиз). Многие ионы могут ассоциировать с другими лигандами (комплексообразование). Степень такой ассоциации определяется электронной структурой катиона. Вследствие сложной электронной конфигурации уран относится к числу элементов, чрезвычайно предрасположенных к комплексообразованию. Известно множество комплексных соединений как четырёх-, - так и шестивалентного урана. Особенно много комплексов образует уранил-ион с неорганическими и органическими лигандами.

Наибольшая степень комплексообразования, гидратации и гидролиза характерна для небольших по размеру и высокозаряженных ионов, например для иона  $U^{+4}$ .

По степени комплексообразования или гидролиза ионы урана располагаются в следующий ряд:



По силе комплексообразования с ионом уранила анионы можно расположить в следующий ряд:



Для урана особенно характерна координация кислородсодержащих ионов и молекул. Координационное число четырёхвалентного урана равно 8. Для шестивалентного – в большинстве соединений также равно 8, причём два места в координационной сфере урана прочно занимают два уранильных атома кислорода (рис.1.7). Связь между ураном и атомами кислорода в ионе уранила преимущественно ковалентная. Связь между ураном и ураном и лигандами также ковалентная.

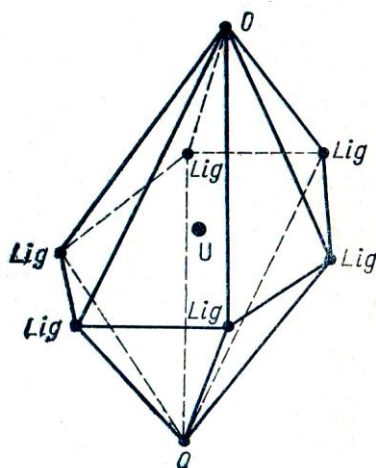


Рис. 1.7. Пространственная модель комплексного соединения уранила

Прочность связи катиона с анионом характеризуется константой комплексообразования и зависит от нескольких факторов, среди которых основную роль играют размеры и заряд катиона. Именно эти свойства катиона определяют его кислотность и донорные свойства аниона. Основность аниона можно сопоставить, исходя из протонакцепторных свойств. Поэтому оксалат-, ацетат-, карбонат-, фосфат- ионы, которым соответствуют плохо диссоциируемые кислоты, являются более сильными основаниями и образуют значительно более прочные комплексы с уранил-ионом, чем, например, хлорид-, нитрат-, и особенно перхлорат – ионы.

О способности к комплексообразованию и прочности образующихся комплексов дают представления константы стойкости комплексных соединений  $UO^{+2}_2$  и  $U^{+4}$  с различными лигандами (табл.1.6. и 1.7).

Таблица 1.6

Константы образования комплексов урана (+4) при 25<sup>0</sup>С

Реакция	К	Ионная сила
$U^{+4} + ClO_4^- = UClO_4^{+3}$	0,12	1,0
$U^{+4} + Cl^- = UCl^{+3}$	1,2-2,0	1,0
$U^{+4} + 2Cl^- = UCl_2^{+2}$	1,14	1,0
$U^{+4} + Br^- = UBr^{+3}$	1,5	1,0
$U^{+4} + I^- = UI^{+3}$	1,5	1,5
$U^{+4} + SCN^- = USCN^{+3}$	31	1,0
$U^{+4} + 2SCN^- = U(SCN)_2^{+2}$	90	1,0
$U^{+4} + HSO_4^- = USO_4^{+2} + H^+$	330±30	2,0
$U^{+4} + 2HSO_4^- = U(SO_4)_2 + 2H^+$	$7,4 \cdot 10^3$	2,0
$U^{+4} + F^- = UF^{+3}$	$10^6$	2,0
$U^{+4} + 2F^- = UF_2^{+2}$	$10^8$	2,0
$U^{+4} + 3F^- = UF_3^+$	$5 \cdot 10^{17}$	2,0

Из табл. 1.6 видно, что хлорид-, бромид-, иодит – и особенно перхлорат – ионы слабо комплексуяют с четырёхвалентным ураном (константа стойкости комплексов не превышает 2). Напротив, сульфаты и фториды образуют прочные комплексы.

Шестивалентный уран в виде уранил-иона образует с анионами комплексы с различной константой стойкости: от полного отсутствия комплексообразования с перхлорат – ионом до образования исключительно прочного уранилтрикарбонатного комплекса с константой комплексообразования  $2,0 \cdot 10^{18}$ . Кроме карбонатного образуется также устойчивый в щёлочи пероксидный комплекс урана. Ацетатные комплексы осаждаются, как правило, количественно. Эти соединения состоят из двойных и тройных ацетатов. Хорошо растворимый ацетат  $NaUO_2(CH_3COO)_3$ , который может быть легко выделен из раствора, используется для идентификации шестивалентного урана. Интересным является комплексное соединение с

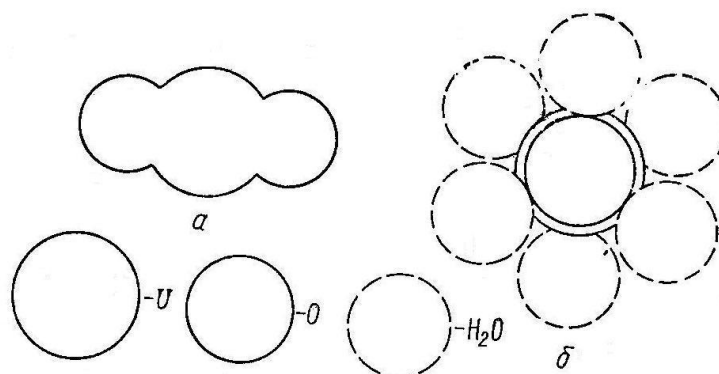
натрием и цинком,  $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3$ , которое осаждается из раствора в отсутствие катионов щелочных металлов кроме натрия.

Таблица 1.7

**Константы комплексообразования  $\text{UO}^{+2}_2$  при 25<sup>0</sup>С**

Реакция	Константа образования
$\text{UO}^{+2}_2 + \text{ClO}_4^-$	не комплексует
$\text{UO}^{+2}_2 + \text{NO}_3^- = \text{UO}_2\text{NO}_3^+$	0,24
$\text{UO}^{+2}_2 + \text{Br}^- = \text{UO}_2\text{Br}^+$	0,5
$\text{UO}^{+2}_2 + \text{Cl}^- = \text{UO}_2\text{Cl}^+$	0,88
$\text{UO}^{+2}_2 + \text{HSO}_4^- = [\text{UO}_2\text{SO}_4] + \text{H}^+$	6,4
$\text{UO}^{+2}_2 + \text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2\text{SO}_4]$	76
$\text{UO}^{+2}_2 + 2\text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$	710
$\text{UO}^{+2}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-4}$	2500
$\text{UO}^{+2}_2 + 3\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$	$2,2 \cdot 10^6$
$\text{UO}^{+2}_2 + \text{F}^- = \text{UO}_2\text{F}^+$	$3,5 \cdot 10^4$
$\text{UO}^{+2}_2 + 3\text{F}^- = \text{UO}_2\text{F}_3$	$2,9 \cdot 10^{10}$
$\text{UO}^{+2}_2 + 4\text{F}^- = \text{UO}_2\text{F}_4^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{11}$
$\text{UO}^{+2}_2 + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^{-2}_2$	$8,3 \cdot 10^{12}$
$\text{UO}^{+2}_2 + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)^{-4}_3$	$2,0 \cdot 10^{18}$

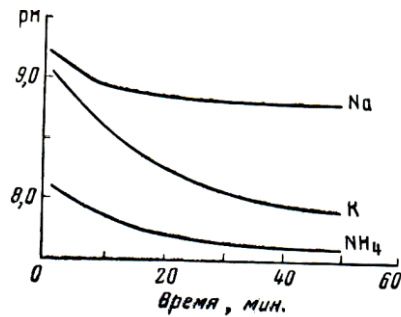
Комплексная часть молекулы уранила схематически изображена на рис.1.8.



**Рис.1.8. Структура гидратированного иона уранила:**  
а – ион уранила; б – ион уранила, окружённый 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  $\text{U}^{+6}$ , а  $\text{UO}^{+2}_2$ . Соединения уранила обладают рядом общих свойств вне зависимости от характера анионов. Соли уранила сильно гидролизуются и обладают ярко выраженной кислой реакцией. Процесс гидролиза солей уранила широко используется в гидрометаллургии урана: так максимальное насыщение урана ионообменными смолами происходит именно в области гидролиза (рН 4,5 – 9,0).

Насколько быстро протекают реакции гидролиза, свидетельствуют кривые изменения значений рН во времени для ряда трикарбонатных комплексов уранила (рис.1.9).



**Рис.1.9. Кинетика изменения величины pH для  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$**

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

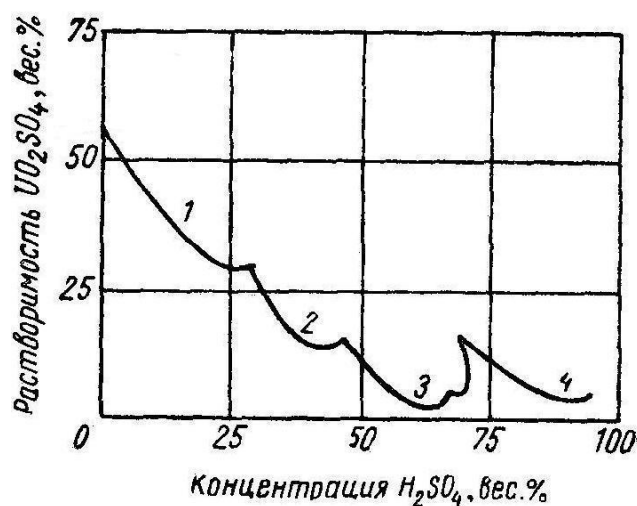
Комплексообразование урана в водных растворах, особенно образование отрицательно заряженных комплексов играет очень важное значение в процессах сорбционного и экстракционного извлечения урана из растворов.

## 1.8. Основные соли уранила

### 1.8.1. Сульфат уранила

Сульфаты уранила широко используются в технологии переработки урановых руд, поскольку метод их сернокислотного выщелачивания остаётся на сегодняшний день самым распространённым.

Устойчивыми гидратами сульфата уранила являются его моногидрат и тригидрат. Безводный сульфат уранила получают дегидратацией кристаллогидратов сульфата уранила при  $300^\circ\text{C}$ , либо кристаллизацией из горячих растворов концентрированной серной кислоты. Моногидрат сульфата уранила можно получить путём прибавления к насыщенному водному раствору сульфата уранила равного объёма концентрированной серной кислоты. Тригидрат сульфата уранила кристаллизуется из водных или слабокислых растворов сульфата уранила, получающихся при растворении трёхоксида урана в серной кислоте (рис. 1.10).

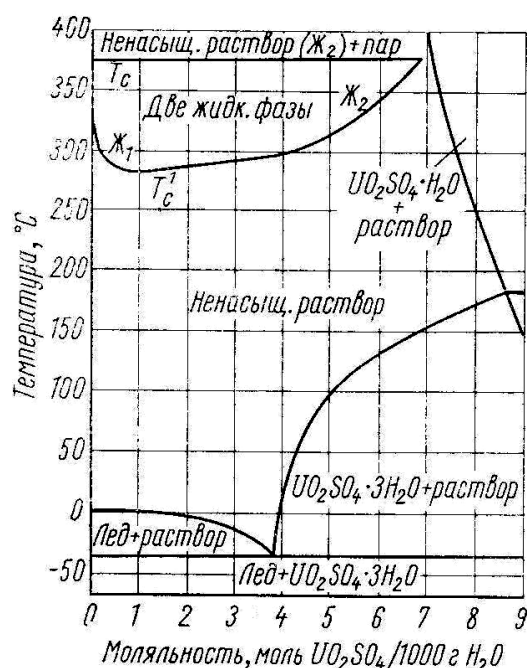


**Рис.1.10. Влияние концентрации серной кислоты на растворимость сульфата уранила при  $25^\circ\text{C}$ . Состав донной фазы: 1-  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 2 -  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 3 -  $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; 4 -  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .**

Известны кислые и основные сульфаты уранила:  $2(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $2(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $2(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Все природные соединения сульфата

уранила являются кристаллогидратами: циппелит  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , уранопилит  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и др.

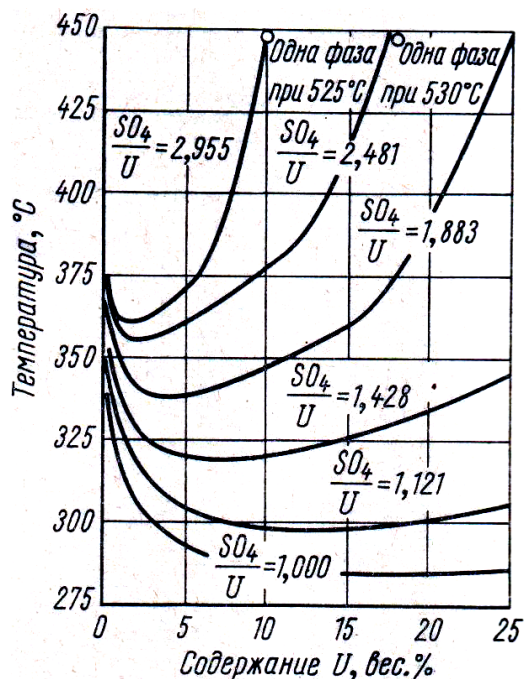
Растворимость гидратированного уранилсульфата представлена диаграммой равновесия на рис.1.11. Большая центральная область диаграммы указывает на широкий интервал условий, при которых существует устойчивый раствор. Верхняя граница этой области представляет собой явление, не совсем обычное для солевых растворов. Несмотря на то, что раствор устойчив при температурах, близких к  $300^\circ\text{C}$ , с повышением температуры он распределяется на две несмешивающиеся жидкости. Диаграмма на рис.1.10 не даёт полных сведений об условиях растворимости уранилсульфата. Гидролиз солей, усугублённый повышением температуры, приводит к разделению на фазы, состав которых не может быть выражен формулой, содержащей в качестве компонентов воду и уранилсульфат. Одна из причин этого состоит в том, что разбавленные растворы уранилсульфата неустойчивы при температуре выше  $250^\circ\text{C}$  и из них выпадает осадок  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образуя раствор, содержащий серную кислоту.



**Рис.1.11. Фазовая диаграмма системы  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$**   
( $T_c$  – температура превращений)

Одна из особенностей гидролиза – разделение на две жидкие фазы, которые не являются чистыми растворами уранилсульфата в воде. Лёгкая фаза несколько богаче кислотой, тяжёлая богаче трёхоксью урана. Подобное гидролитическое осаждение  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , появление второй жидкой фазы, предотвращается добавлением избытка серной кислоты.

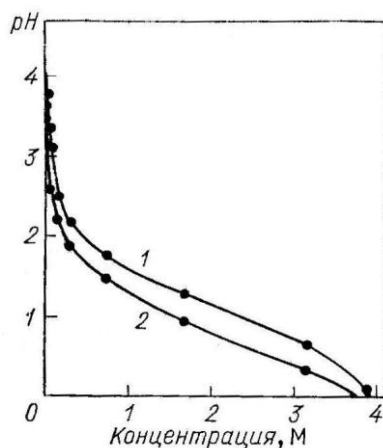
На рис. 1.12 показаны условия для разделения фаз при различных отношениях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$ .



**Рис.1.12. Кривые сосуществования двух жидких фаз в системе  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$**

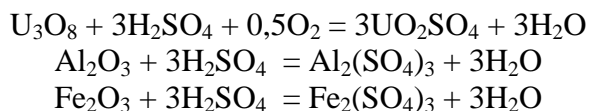
Помимо явлений гидратации и образования аквакомплексов в растворах уранил – сульфата наблюдается комплексообразование уранил – иона с сульфат и бисульфат-анионами. Некоторые данные о комплексообразовании  $\text{UO}^{+2}_2$  с  $\text{SO}^{-2}_4$  и  $\text{SO}^-_4$  представлены в табл.1.7.

Значения pH растворов уранил – сульфата при различных температурах показаны на рис.1.13.



**Рис.1.13. Значения pH растворов уранил – сульфата в зависимости от концентрации раствора при температуре 25<sup>0</sup> (1) и 60<sup>0</sup>С (2)**

Сульфат уранила термически очень стоек. Он разлагается на  $\text{UO}_3$  и  $\text{SO}_3$  лишь при температуре красного каления. Это свойство используют для переработки некоторых типов трудновскрываемых руд. Исходное урановое сырьё подвергают высокотемпературной сульфатизации, в результате чего его отдельные компоненты вскрываются. При этом протекают следующие реакции



Полученную смесь сульфатов нагревают затем при 500 – 600<sup>0</sup>. При этом сульфаты железа и алюминия переходят в водорастворимые окислы, а серная кислота регенерируется.

При последующем водном выщелачивании прокалённого продукта получают достаточно чистые урановые растворы.

### 1.8.2. Нитрат уранила

Нитрат уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  – соединение, играющее важную роль в технологии урана со стадии выщелачивания до аффинажных операций. В гидрометаллургии и геотехнологии урана эта соль образуется на операции регенерации насыщенных анионитов раствором азотной кислоты или смесью растворов серной кислоты и нитратных солей (нитрата аммония).

Безводный нитрат уранила – светло-жёлтый кристаллический порошок, при длительном нагревании под вакуумом при  $170\text{--}200^\circ\text{C}$  он постепенно теряет  $\text{NO}_2$  темнеет и превращается в красно-оранжевый  $\text{UO}_3$ .

Нитрат уранила хорошо растворим в воде, в спиртах, кетонах, сложных эфирах. Нитрат уранила образует несколько кристаллогидратов:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Все кристаллогидраты нитрата уранила хорошо растворимы в воде. Растворимость соли падает с увеличением концентрации азотной кислоты и нитратов (рис.1.14).

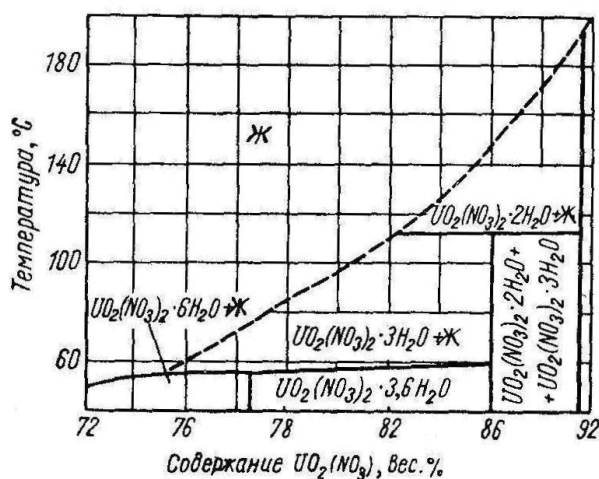


Рис.1.14. Фазовая диаграмма системы нитрат уранила – вода

Дигидрат нитрата уранила получают упариванием и охлаждением водных растворов этой соли с содержанием азотной кислоты более 54%.

Тригидрат нитрата уранила кристаллизуется из растворов 32 – 53%-ной азотной кислоты, а гексагидрат - из растворов с концентрацией  $\text{HNO}_3$  менее 30% (рис. 1.14).

Различные гидраты уранила можно получить также кристаллизацией из водных растворов при различной температуре, а также последовательной дегидратацией, проводимой либо в эксикаторах над концентрированной серной кислотой, либо термическим способом.

Гексагидрат нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – кристаллическое вещество ярко-жёлтого цвета с плотностью  $2,742 \text{ г/см}^3$ ; крупность кристаллов зависит от условий кристаллизации. При  $59,5^\circ\text{C}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  плавится, разлагаясь с выделением твёрдой фазы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и образованием раствора с меньшим содержанием  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , чем в гексагидрате.

Все кристаллогидраты нитрата уранила хорошо растворимы в воде, при этом растворимость соли падает с увеличением концентрации азотной кислоты и нитратов (эффект высаливания).

Азотнокислые растворы нитрата уранила получают действием  $\text{HNO}_3$  на U или его окислы. Безводный нитрат уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  получают осторожным нагреванием в вакууме при  $163\text{--}165^\circ\text{C}$  промежуточного продукта  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ .

Большое значение в технологии урана на аффинажных операциях имеют органические комплексы уранилнитрата. Растворимость нитрата уранила в некоторых органических растворителях сравнима с его растворимостью в воде, что широко используется для его выделения, концентрирования и очистки от примесей при экстракционной переработке нитратных урансодержащих растворов. В качестве органических растворителей в этом случае используют растворы трибутилфосфата, триоктилфосфиноксида и других органических соединений, о чём подробно будет рассказано в главе XII.

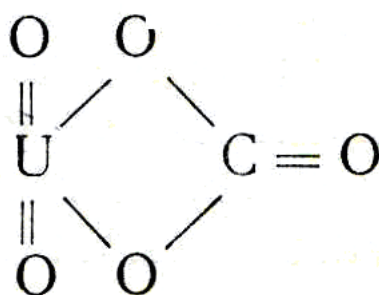
### 1.8.3. Карбонат уранила

Карбонаты уранила имеют важное значение как в технологии, так и в аналитической химии урана. Карбонатные комплексные соединения для уранила наиболее типичны. Необычная гибкость химического поведения карбонатов урана, позволяющая при определённых условиях переводить уран либо в раствор, либо в осадок, даёт в руки технологам много способов отделения урана от примесей.

Как было показано в разделе 1.7.2, в ряду вытеснительной способности лигандов карбонат-ионы занимают первое место и характеризуются приблизительно одинаковой вытеснительной способностью с гидрооксо- и пероксо- группами, что указывает на высокую прочность карбонатных комплексов уранила. Действительно комплекс трикарбонатуранила  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  характеризуется очень высокой константой стойкости, равной  $2,0 \cdot 10^{18}$ . Любое из неорганических соединений уранила при определённых условиях может быть переведено в трикарбонатный комплекс действием карбонатов щелочных металлов или аммония.

Ион  $\text{CO}_3^{2-}$  имеет плоскую конфигурацию и представляет собой равносторонний треугольник с длиной связи C – O, равной  $1,25 \text{ \AA}$ . В комплексных соединениях уранила карбонат-ион занимает два координационных места и образует с ионом –комплексобразователем  $\text{UO}^{+2}$  четырёхчленный цикл: что способствует значительному упрочнению комплекса.

Комплексные соединения уранила трикарбонатного типа могут существовать в рас-



творе сколь угодно долго без изменений только при наличии некоторого избытка карбонат – или бикарбонат – ионов. Для комплексов, в которых на один атом урана приходится менее трёх молей карбонатов, указанное условие не соблюдается, и эти соединения быстро гидролизуются. Быстрый гидролиз карбонатов уранила протекает при pH 6,5-9,2.

Уранилтрикарбонат натрия  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  образуется в результате выщелачивания урановых руд растворами соды:

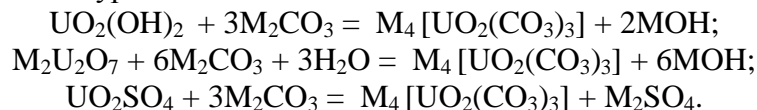


Эту реакцию открыл в середине XIX века Пелиго. По этой реакции легко вскрываются минералы урана, в которых уран находится в окисленном состоянии  $\text{UO}_3$ . Переочистка бедных химических концентратов урана может быть осуществлена с помощью соли  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Дело в том, что при обработке таких концентратов раствором соды, уран легко переходит в раствор в виде уранилтрикарбоната натрия, а большинство примесей металлов (железо, алюминий, марганец и др.) остаются в осадке. Кроме того использование карбонатной технологии в производстве урана не требует применения дорогостоящей нержавеющей аппаратуры.

Реэкстракцию урана из насыщенной органической фазы (экстрагентов) также часто проводят раствором соды: за счёт образования прочного комплекса  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  уран переходит в водную фазу (реэкстракт).

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 реэкстракции 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.

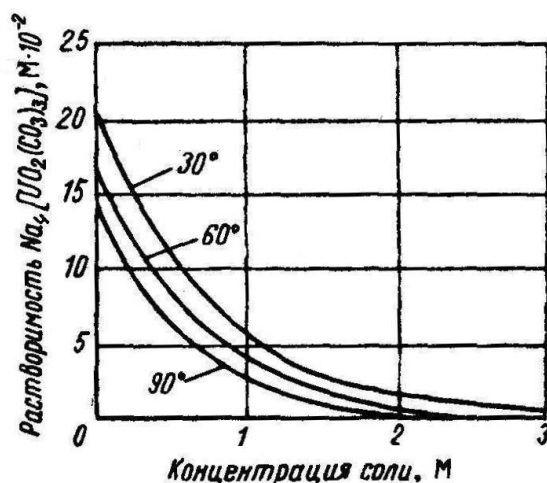
Уранилтрикарбонат натрия  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  – жёлтый кристаллический продукт, выделяющийся без кристаллизационной воды. При нагревании до  $400^\circ\text{C}$  он разлагается на уранат натрия и соду. В сильнощелочных средах ( $\text{pH} > 13$ )  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  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  $\text{pH}$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3-5% равновесие реакции



полностью сдвинуто в сторону образования уранилтрикарбоната натрия. На этом свойстве основано отделение урана от тория, железа и циркония, карбонатные комплексы которых разрушаются при нагревании.

Влияние температуры и солевого состава водных растворов на растворимость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  представлено на рис.1.15.



**Рис. 1.15. Влияние температуры и солевого состава водных растворов на растворимость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$**

При комнатной температуре возможно образование пересыщенных растворов  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Выделение урана из растворов с высокой солевой концентрацией происходит значительно медленнее, чем обратный процесс.

Шестивалентный уран в содовых растворах может быть восстановлен до четырёхвалентного урана такими восстановителями, как гидросульфат натрия, цинк, аммиак и амальгама натрия. При этом образуются либо растворы комплексного карбоната четырёхвалентного урана, либо осадок гидратированной двуокиси урана.

На рис.1.16 приведена система  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{UO}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , в которой отмечена область существования двух комплексных соединений:  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ .

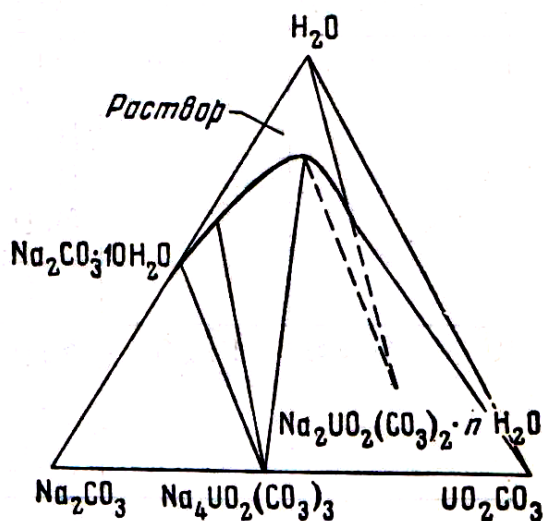


Рис. 1.16. Система  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{UO}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

В технологии урана особое место занимает соль уранилтрикарбонат аммония. Уранилтрикарбонат аммония  $(\text{NH}_4)_4 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  — кристаллическая соль жёлто-зелёного цвета. Кристаллы принадлежат к моноклинической системе, плотность 2,77, оптически двуосны, отрицательны. Соль хорошо растворима в воде. При большом избытке в растворе карбоната аммония или бикарбоната аммония её можно выделить из раствора в виде кристаллического вещества. Именно на этом свойстве  $(\text{NH}_4)_4 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  — резко снижать свою растворимость в растворах карбоната или бикарбоната аммония (рис.1.17), - и основана технология твёрдо-фазной рекстракции урана.

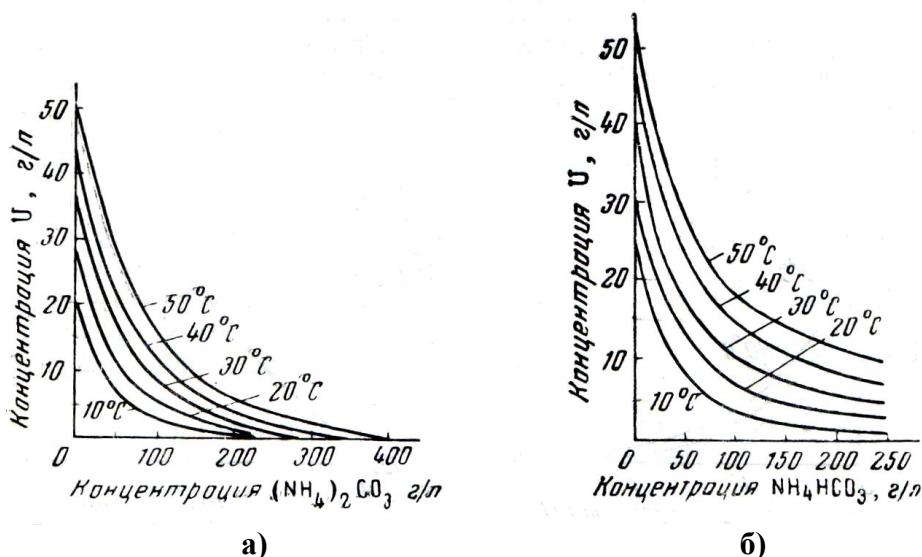


Рис.1.17. Кривые растворимости  $(\text{NH}_4)_4 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  при различных температурах в растворах: а) -  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; б) -  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$

Растворимость  $(\text{NH}_4)_4 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  уменьшается также с увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (рис.1.18) .

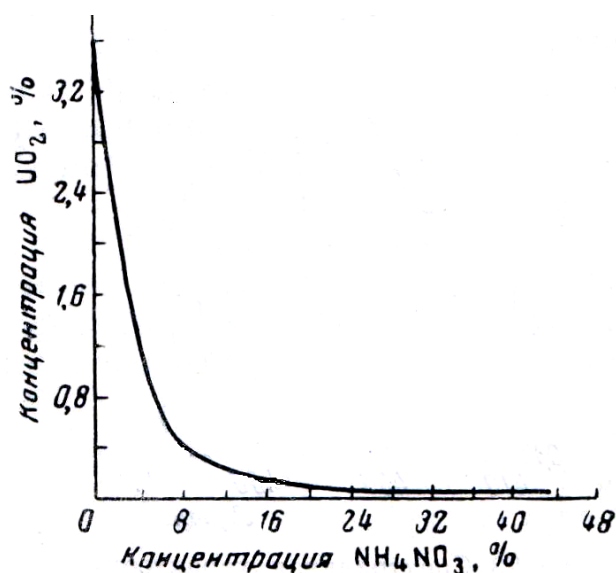


Рис.1.18. Кривая растворимости  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в растворах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

По своим свойствам  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  очень похож на  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Образование кристаллогидратов для него нехарактерно. Кислота и щёлочь разрушают его с образованием в первом случае растворимых солей уранила, во втором – осадка диураната натрия. Однако водные растворы  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  неустойчивы при нагревании – при кипячении комплекс разрушается.

В воде, не содержащей избытка ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{HCO}_3^-$  соединение быстро гидролизуется; рН 0,01 М-ного раствора  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  равен 8,0.

В табл.1.8 приведены значения интенсивностей (I) и межплоскостных расстояний (d) для наиболее характерных линий на порошкограмме соли  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ .

Таблица 1.8

Значения I и d для соли  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

I	5	4	4	4
d, Å <sup>0</sup>	6,15	2,40	2,09	1,92

Эти данные могут быть использованы для идентификации соединения  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Твёрдый продукт  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  также неустойчив к нагреванию: при 300 – 500<sup>0</sup>С он разлагается с образованием трёхокси урана, аммиака, воды и  $\text{CO}_2$ . Прокаливание кристаллов  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  при температуре 750-850<sup>0</sup>С приводит к образованию закиси – окиси урана  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

#### 1.8.4. Фторид уранила

Из оксигалогенидов урана фторид уранила наиболее изучен. Он может быть получен воздействием HF на  $\text{UO}_3$  при температуре 350-500<sup>0</sup>С или дегидратацией (испарением) при 200<sup>0</sup>С осаждённого из водных растворов дигидрата уранилфторида  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

К характерным особенностям этого соединения относится его высокая растворимость в воде (рис.1.19).

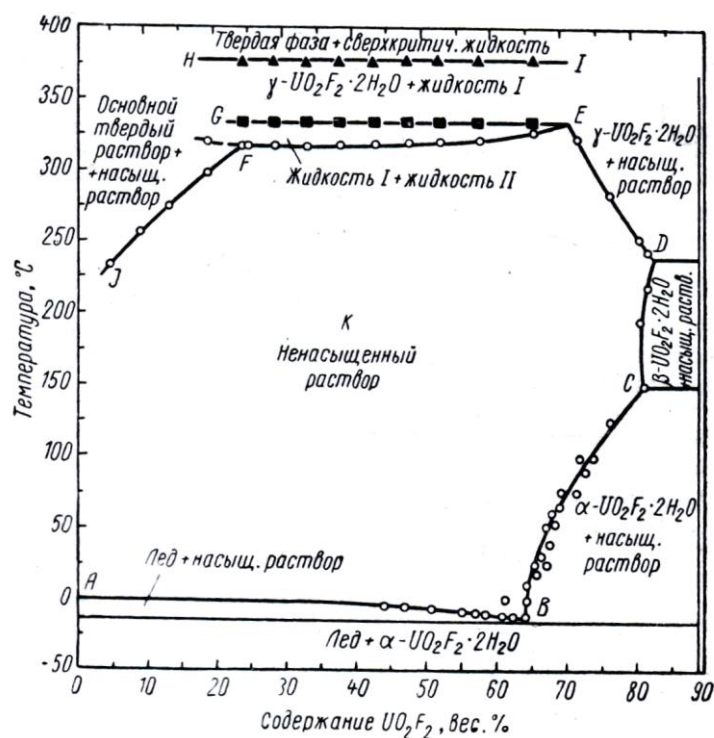
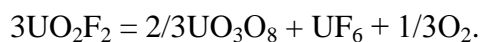


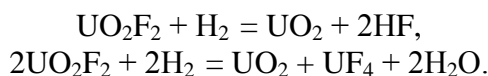
Рис.1.19. Фазовая диаграмма состояния системы уранилфторид – вода

Область К представляет ненасыщенный раствор  $UO_2F_2$  в воде. Ниже  $150^{\circ}C$  твёрдая фаза представляет собой мелкие мягкие шелковистые иглы; в пределах  $150-240^{\circ}C$  кристаллы имеют тенденцию к росту до больших размеров. Область, лежащая выше линии FE, характеризуется двумя несмешивающимися жидкими фазами. Минимум на этой кривой обозначен не резко. Температура смешения фаз находится в пределах концентрации 48,17-52,75%  $UO_2F_2$ . Верхний предел области с двумя жидкими фазами отвечает  $333^{\circ}C$ . Растворы, имеющие концентрацию ниже 25%  $UO_2F_2$  образуют твёрдую фазу при температуре, представленной участком кривой HI.

Второй важной особенностью уранилфторида является его способность к реакциям восстановления. При прокаливании на воздухе уранилфторид превращается в закись-окись урана по реакции



Восстановление уранилфторида водородом протекает с заметной скоростью при  $500-700^{\circ}C$ :



Уранилфторид легко растворим в спирте и ацетоне, но нерастворим в эфире и изоамиловом спирте. В плавиковой кислоте растворимость  $UO_2F_2$  резко уменьшается с увеличением концентрации кислоты или с повышением температуры.

### 1.8.5. Оксалат уранила

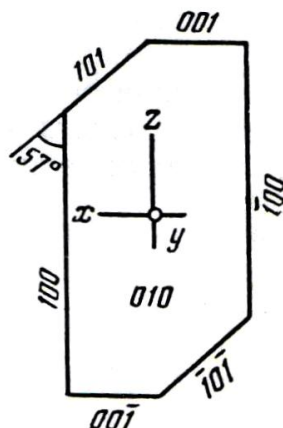
Оксалат уранила получают действием щавелевой кислоты на растворы солей урана. Известны гидраты оксалата уранила с одной, двумя и тремя молекулами воды. Безводный оксалат уранила поручают дегидратацией гидратов.

Тригидрат оксалата уранила  $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$  – исходный продукт для получения большинства соединений всего генетического ряда. Это соединение было проанализировано ещё в 1824 году Берцелиусом, а в 1842 году Пелиго установил его точный состав. Он же предложил метод его получения. Насыщенный раствор щавелевой кислоты приливают к концен-

трированному раствору нитрата уранила. Кристаллизация соединения оксалата уранила происходит лучше, если растворы сливают горячими.

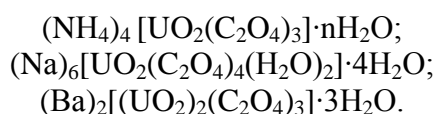
Тригидрат оксалата уранила – кристаллическое вещество жёлто-зелёного цвета. Плотность тригидрата равна 3,07 г/см<sup>3</sup>. Под действием ультрафиолетовых лучей происходит сильная флуоресценция. Растворимость тригидрата в воде при 15<sup>0</sup>С составляет 0,47, а при 100<sup>0</sup>С – 3,06%.

Тригидрат оксалата уранила – представляет собой моноклинные кристаллы, имеющие форму прямоугольных или ромбических пластинок. Оптическая ориентировка кристалла UO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O показана на рис.1.20.



**Рис.1.20. Оптическая ориентировка кристалла UO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O**

Оксалат уранила легко растворяется в растворах щавелевой кислоты и оксалатов щелочных металлов и аммония с образованием многочисленных комплексных соединений, например:



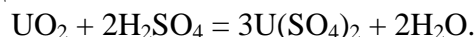
Известны смешанные карбонатно-оксалатные, оксалатно-сульфатные, оксалатно-ацетатные и оксалатно-роданидные комплексы уранила. Смешанные комплексы играют важную роль в изучении строения комплексов уранила и общих закономерностей их образования.

### 1.9. Сульфат урана (IV)

Сульфат четырёхвалентного урана U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> играет важную роль в технологии урана: именно водные растворы этого соединения являются исходным продуктом для получения UF<sub>4</sub>.

Сульфат четырёхвалентного урана получают либо вскрытием двуокиси урана серной кислотой, либо восстановлением иона уранила в растворах электролизом или сильными окислителями.

Вскрытие UO<sub>2</sub> концентрированной серной кислотой протекает при 200-250<sup>0</sup>С с образованием сульфомассы по реакции



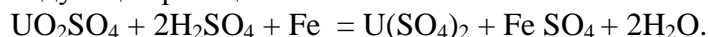
Образующуюся сульфомассу обрабатывают водой и получают растворы четырёхвалентного урана.

При электролитическом восстановлении урана в водной среде исходным сырьём служат растворы сульфата уранила; в процессе электролиза на катоде выделяется водород, а на аноде кислород:

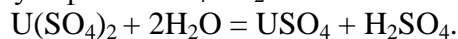


В результате электролиза кислотность раствора падает, что необходимо учитывать при подготовке исходных растворов – добавлять избыток серной кислоты.

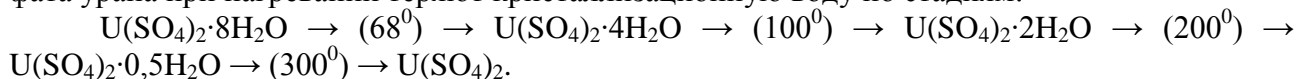
В качестве восстановителей используют чаще всего железную стружку, восстановление урана протекает по следующей реакции



Сульфат четырёхвалентного урана представляет собой кристаллы зелёного цвета плотностью  $4,6 \text{ г/см}^3$ . При выделении из водных растворов образуются два гидрата: октагидрат  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и тетрагидрат  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Сульфат четырёхвалентного урана очень склонен к гидролизу – уже при комнатной температуре он расщепляется водой с образованием малорастворимого основного сульфата  $\text{USO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



Однако уже в 0,1 н. растворе серной кислоты гидролиз прекращается. Гидраты сульфата урана при нагревании теряют кристаллизационную воду по стадиям:



Октагидрат выделяется из слабокислых, а тетрагидрат – из сильнокислых растворов. Растворимость этих гидратов заметно зависит от температуры (рис.1.21).

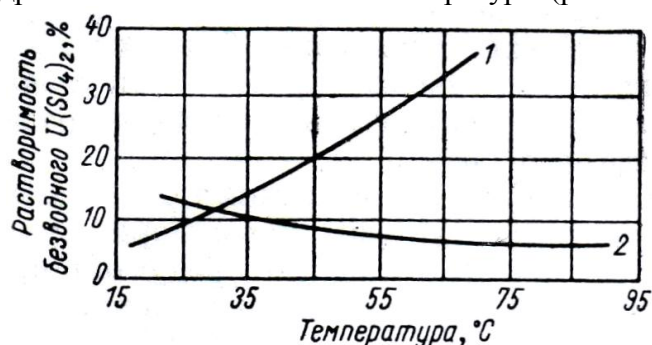
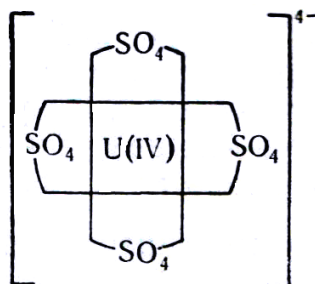


Рис.1.21. Температурная зависимость  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2) в воде

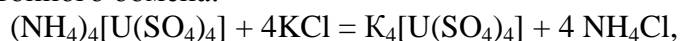
Сильнокислые растворы  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  вполне устойчивы и лишь слегка окисляются кислородом воздуха. Скорость окисления обратно пропорциональна квадрату концентрации водородных ионов. Хлор при нагревании окисляет четырёхвалентный уран так же, как азотная кислота, её соли и двуокись марганца.

Сульфат четырёхвалентного урана – координационно ненасыщенное соединение и может образовывать продукты присоединения. С серной кислотой он даёт комплексные соединения состава  $2\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Наиболее типичными сульфатными комплексами сульфата четырёхвалентного урана можно считать тетрасульфатные соединения состава  $\text{M}_4[\text{U}(\text{SO}_4)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Эти соединения образуются в довольно широких пределах избыточной концентрации сульфат – ионов или кислотности раствора. Если координационное число урана – восемь, то сульфогруппы в тетрасульфатах занимают по два координационных места. Структуру внутренней сферы этих комплексов можно представить в виде кубы или тетрагональной антипризмы с атомом урана в центре и кислородами сульфатогрупп в вершинах; каждая сульфатогруппа связана с ураном двумя кислородными атомами. Схематически тетрасульфатный комплекс урана можно изобразить следующим образом:



Из растворов выделено шесть соединений тетрасульфатного типа с разнообразными внешнесферными катионами: аммонием, калием, натрием, рубидием и этилендиаминием. Осуществлена реакция двойного обмена:



а также проведена перекристаллизация уран – тетрасульфата аммония из водного раствора.

## ГЛАВА II. Урановые руды, минералы и месторождения

### 2.1. Распространённость урана в природе

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  $1,3 \cdot 10^8$  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 распространён даже в сравнении с такими элементами, как ртуть, рений, мышьяк, молибден, вольфрам, олово (табл.2.1).

Таблица 2.1

Содержание некоторых элементов в земной коре, г/т

Атомный номер	Элемент	В литосфере (по Ведыполлю К.Г.)	Гранитоиды (по Виноградову А.П.)	Глины и сланцы (по Виноградову А.П.)	Песчаники (по Беусу А.А.)
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 некоторых изверженных горных породах, составляющих 95% земной коры, приведено в табл.2.2.

Таблица 2.2

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

Количество урана в осадочных породах, которые составляют в земной коре около 5%, в среднем в два раза меньше, чем в изверженных и составляет около  $2 \cdot 10^{-4}$  % вес. По данным А.П. Виноградова содержание урана (%) составляет  $3,5 \cdot 10^{-4}$  в кислых породах;  $1,8 \cdot 10^{-4}$  в средних;  $8,0 \cdot 10^{-5}$  в основных изверженных;  $3,0 \cdot 10^{-6}$  в ультраосновных.

Уран содержится в почвах ( $10^{-5} - 10^{-4}$  %), в воде озёр и рек (около  $10^{-8}$  %). 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 объёмом  $2 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup> имеется  $4 \cdot 10^9$  т урана. Воды рек содержат урана в пределах  $0,2 - 10 \cdot 10^{-6}$  г/л, т.е. иногда на порядок выше, чем воды морей. В некоторых подземных водах, не связанных с урановыми месторождениями, концентрация урана достигает  $120 \cdot 10^{-6}$  г/л, т.е. намного выше, чем в морях.

В океанических отложениях общая масса урана составляет примерно  $10^6$  т. Это существенно меньше того, что имеется в земной коре, хотя и цифра эта весьма внушительная.

Содержание урана в метеоритах намного меньше, чем в земных породах и не превышает  $10^{-6}$  %. В организмах животных и растений содержится незначительное количество урана. Например, в протоплазме оно составляет  $10^{-4} - 10^{-9}$  %. В живых организмах уран не накапливается, а лишь задерживается. Исключение составляют абрикосы и некоторые водоросли, в золе которых обнаружены сравнительно большие количества урана.

Уран считается распространённым («вездесущим») элементом. Основной его особенностью является его радиоактивность, в частности радиоактивность продуктов его распада, например радия, всегда сопутствующего урану в природе. Радиоактивность радия позволяет сравнительно легко обнаруживать и определять даже весьма незначительные содержания урана.

Почти повсеместное присутствие урана объясняется его химическими свойствами: многовалентностью, большими атомными и ионными радиусами, высокой 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.

Свойства, которые обуславливают широкую распространённость урана в природе, вызывают в то же время и его рассеивание, распыление. Поэтому основная масса урана земной коры рассеяна в горных породах, почвах, природных водах и т.п. Вот почему уран относят к числу рассеянных элементов. И только небольшая часть урана находится в урановых месторождениях, откуда его и добывают. Перемещение (миграция) урана наиболее характерна для верхней части земной коры, так называемой зоны гипергенеза, где воды, солнечная энергия и живые организмы создают условия, благоприятные как для рассеивания, так и для концентрации урана.

Исключительную роль в перемещении урана в зоне гипергенеза играют окислительно – восстановительные реакции, с которыми связано образование крупных месторождений урана. Именно в зоне гипергенеза под воздействием окислительно-восстановительных процессов образовались наиболее крупные месторождения урановых руд.

## 2.2. Геохимия урана и генетическая классификация месторождений

**Уран в пегматитах.** Тепловой режим Земли менялся очень медленно и постепенно – об этом свидетельствуют исследования образования горных пород. При остывании Земли первой стала остывать силикатная магма. Уран в ней находился в виде  $UO_2$ , поскольку уран обладает большим сродством к кислороду. Уран сконцентрировался в литосфере, преимуще-

ственно в кислых породах. Далее началась кристаллизация тугоплавких компонентов, выделение в твёрдую фазу минералов с наиболее высокой температурой затвердевания: 1)  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  и изоморфные примеси; 2)  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2O$  и изоморфные примеси. В остаточном силикатном расплаве концентрировались редкоземельные элементы, титан, тантал, ниобий и уран. Эти остаточные силикатные расплавы и являются первоначальным источником урановых месторождений.

В дальнейшем концентрирование и выделение урана шло различными путями. Первый путь – это застывание и кристаллизация остаточного силикатного расплава с выделением продуктов кристаллизации в виде пегматитов. Пегматиты образовывали либо самостоятельные месторождения урана, либо его разновидности, где  $UO_2$  изоморфно замещает соединения тория, РЗЭ, ниобия, тантала, титана и циркония благодаря близким радиусам ионов. Это так называемые сложные титанотанталониобаты. Уран в таких месторождениях находится в основном в четырёх валентном состоянии. Месторождения титанотанталониобатов расположены на территории Канады и Мадагаскара.

**Уран в гидротермальных месторождениях.** В других случаях уран образовывал гидротермальные месторождения в результате воздействия воды в сильно перегретом состоянии, под большим давлением на остаточные силикатные расплавы на последних стадиях кристаллизации. В этих условиях вода окисляет уран до шестивалентного состояния и выщелачивает его, то есть переводит в раствор. Гидротермальные растворы урана в шестивалентном состоянии проникают в трещины, пустоты застывшей породы, соприкасаются с восстановителями ( $Fe^{+2}$ ,  $H_2S$  и др.). В результате взаимодействия из растворов осаждается двуокись урана без примесей тория и РЗЭ. Так образуются месторождения урановой смоляной руды – настурана. В этих месторождениях имеется ассоциация урановых минералов с сульфидами, кварцем и карбонатами.

Для гидротермальных месторождений урана характерно наличие минералов настурана, уранинита, урановых черней, а также силикатов (коффинита и ненадкевита) и титанатов (браннерита и давидита).

Имеется пять типов рудных формаций гидротермальных месторождений урана.

1. Чисто урановые месторождения – чистое месторождение двуокиси урана. К таким месторождениям относятся месторождение Биверлодж в Канаде, урановые месторождения Франции и Конго.

2. Пятикомпонентные месторождения – содержащие уран, никель, кобальт, висмут, серебро. Все элементы, кроме урана, находятся в виде сульфидов. Такое месторождение расположено в Районе Большого Медвежьего озера в Канаде.

3. Никель – кобальт – урановые месторождения, например, месторождение Шинколовбе в Шабе (Заир).

4. Железо – титано – урановые месторождения, например, месторождение минерала давидита в Радиум – Хилле (Австралия).

5. Медно – урановые месторождения, в которых минерал настуран находится в ассоциации с халькозином ( $Cu_2S$ ). Примером такого месторождения является Рам – Джангл в Австралии.

Пегматитовые и гидротермальные месторождения относятся к группе эндогенных (магматических) месторождений. Эти месторождения богатые по содержанию урана и хорошо изучены. С этих месторождений и началась добыча урановой руды.

**Уран в осадочных месторождениях.** Осадочные месторождения – это принципиально другой тип урановых месторождений. Эти месторождения образовались в результате процессов выветривания, разложения и выщелачивания эндогенных месторождений. Это вторичные месторождения, которые образовались в результате окисления и выщелачивания урана, который находился в шестивалентном состоянии и в последующем мигрировал.

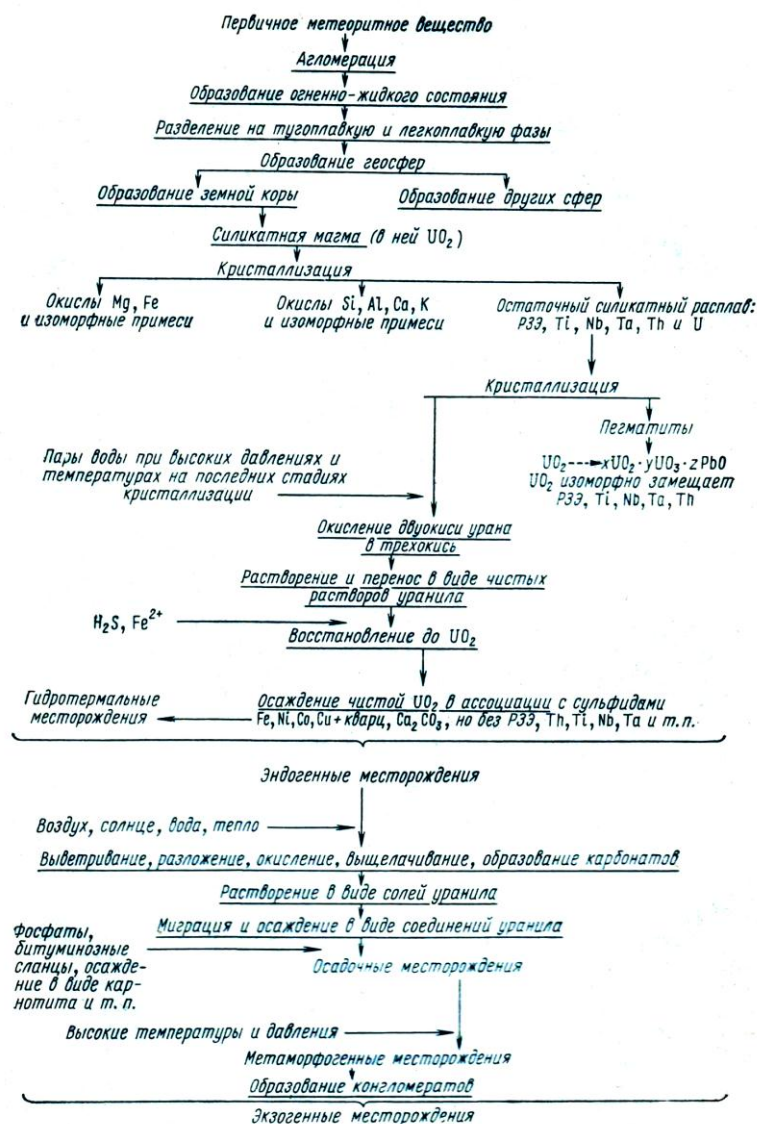
Осаждение урана из растворов выщелачивания происходит как в зоне самого выщелачивания, так и по пути миграции растворов. К осадочным месторождениям относятся:

1) месторождения урансодержащих фосфоритов (Флорида, Марокко, Казахстан и др.);

2) месторождения битуминозных сланцев, образовавшихся при осаждении или сорбции урана на органических или неорганических сорбентах (Узбекистан, Эстония, Швеция и др.);

3) месторождения карнотитовых песчаников, где уран присутствует в виде минералов типа карнотита (уранованадаты калия), образовавшихся в результате процессов окисления (США).

Осадочные месторождения имеют достаточно неравномерное распределение урана, но по запасам иногда превосходят эндогенные месторождения.



**Рис.2.1. Схема образования урановых месторождений**

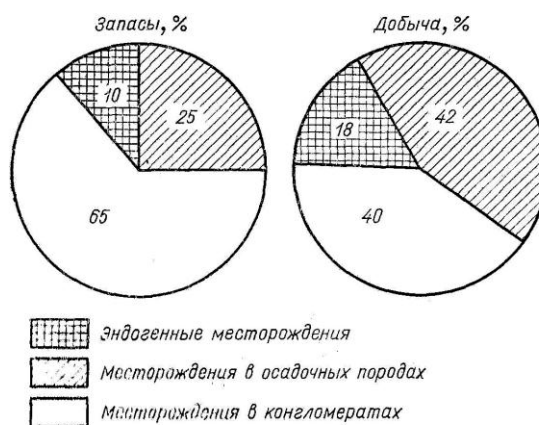
**Уран в метаморфогенных месторождениях.** Метаморфогенные месторождения – это осадочные месторождения, подвергшиеся метаморфизму, т.е. преобразованию под влиянием высоких давлений и температур. К таким месторождениям относятся:

1) конгломераты Блайнд – Ривера (Канада), где смесь уранинита и настурана цементируют зёрна кварца;

2) золотоносные конгломераты Витватерсранда (ЮАР), где кварцевая галька сцементирована урановыми минералами – уранинитом и тухолитом.

По процентному содержанию урана в метаморфогенные месторождения уступают эндогенным, а по запасам - намного их превосходят.

На рис. 2.1 представлена схема образования урановых месторождений, а на рис. 2.2 – распределение запасов и добычи урана по типам месторождений.



**Рис.2.2. Распределение запасов и добычи урана по типу месторождений**

Рассеянный уран может находиться в одном из трёх ионных состояний:

- 1) сорбированным на гранях роста кристаллов;
- 2) фиксированным в дефектах кристаллических решёток;
- 3) растворённым в составе жидких включений и в межзёрненной жидкости (интерстиционные растворы).

Таким образом, собственные минералы урана – лишь одна из форм нахождения его в природе.

Генетическая классификация промышленных месторождений урана приведена в табл.2.3.

Таблица 2.3

**Генетическая классификация промышленных месторождений урана**

Классы и типы месторождений	Основные черты генезиса		
	Источник U	Характер рудоносного раствора	Способы осаждения U
<b>I. Эндогенные (магмагенные)</b>			
1.1. Пегматиты:			
а) гранитные пегматиты с уранинитом и (или) сложными окислами U, Ta, Nb, Ti и др.	Кристаллизующая магма	Остаточный магматический расплав	Непосредственная кристаллизация из расплава
б) пегматоидные жилы с титанатами железа и урана	То же	То же	То же
1.2 Гидротермальные месторождения			
а) собственно урановые, урановополиметаллические, U-Ni-Co-Vi-Ag-ные, U-Mo-ные и др. жилы, сформировавшиеся в открытых полостях	То же	Гипогенные, сульфатные и карбонатные растворы сложного состава с летучими компонентами	Окислительно-восстановительные реакции в присутствии Fe <sup>+2</sup>
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
<b>II. Осадочные (сингенетические) месторождения</b>			
2.1 Морские сланцы	Океаническая вода	-	Сорбция органическим веществом
2.2 Морские фосфориты	-	-	Соосаждение с фосфатами кальция
<b>III. Осадочно-метаморфогенные месторождения</b>			

3.1 Залежи в известняках	Породы, содержащие U в рассеянной форме	Метаморфоген-ные растворы не установленного состава	Окислительно-восстановительные реакции в присутствии органического вещества
3.2 Залежи в углисто- кремнистых сланцах			
IV. Месторождения выветривания			
4.1 Залежи в песчаниках и конгломератах	То же	Грунтовые воды, содержащие щелочные и щелочно-земельные уранил-карбонаты	Разложение
4.2 Залежи в суббитуминозных углях и лигнитах	То же		уранилкарбо-натных комплексов в зоне с низким pH; сорбция органическим веществом

### 2.3. Основные минералы урана

Напомним, что минерал – это природная гомогенная составная часть земной коры, обладающая определённым химическим составом и кристаллической структурой. Это природной структурно индивидуальное тело, приблизительно однородное по химическому составу и физическим свойствам. Горная порода – совокупность агрегатов минералов более или менее постоянного состава, образующая самостоятельные геологические тела, слагающие земную кору. Таким образом, земная кора состоит из горных пород, а горные породы – из минералов

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 четырёхвалентном 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, коффинит, карнотит, тьюмунит, гидронастуран, уранофан, казолит, соддиит, отенит, торбернит и др.

Краткая характеристика некоторых урановых минералов приведена в табл.2.4.

Таблица 2.4

#### Некоторые урановые и урансодержащие минералы и их свойства

Класс	Минерал	Химический состав	Система	Цвет	Твёрдость по шкале Мооса	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание U, %
Простые окислы	Уранинит	$xUO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$	Кубическая	Чёрный	5-7,6	7,6-11	46-88
	Настуран	$xUO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$	Кубическая	Чёрный	4-6,3	5-7,7	52-76
	Урановые черни	$yUO_3 \cdot zPbO$	Аморфная	Чёрный	1-4	3-4,8	8-34
Простые силикаты	Коффинит	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	Тетрагональ-	Чёрный	5-6	5,1	46-67

			ная				
	Ураноторит	$\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$	-	-	-	-	-
	Уранофан	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	$\text{UO}_3$ – 60-67%
Титано-тантало-ниобаты	Давидит	$\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$	-	Чёрный	-	-	1,8-2
	Браннерит	$\text{A}=\text{PЗЭ}$ ,	-	Чёрный	-	-	4-17
	Самарскит	$\text{U, Th, Ca, Mn, Zr}$	-	Чёрный	-	-	2-15
	Пирохлор	$\text{B}=\text{Nb, Ta, Ti, Sn, W}$	-	Жёлто-бурый	-	-	-
	Микролит		-	Жёлто-бурый	-	-	2-8
	Фергюсонит			Коричневый			-
Гидроокислы	Беккерелит	$3\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	Чёрный	-	-	-
Гидратированные соли	Карнотит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	Жёлтый	2-2,5	4,5	52-54,5
	Тюямунит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	Жёлтый	1-2	3,3-4,4	45-52
Фосфориты	Уранапатит	$x\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Ca}(\text{F, OH}) \cdot y\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{UO}_2$	-	-	-	-	-
	Отенит	$\text{Ca}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональная	Зелёный	-	-	60
	Торбернит	$\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	$\text{UO}_3$ – 57%
Органические соединения	Тухолит	Орг. вещество, содержащее $\text{H, O, U, Th, PЗЭ}$	-	-	-	-	до 3% в золе
	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.2.5).

Таблица 2.5

#### Химический состав уранинита

Компонент	Содержание, %	
	Образец 1	Образец 2
$\text{UO}_2$	39,10	48,87
$\text{UO}_3$	32,40	28,58
$\text{PbO}$	10,95	16,42
$\text{ThO}_2$	10,60	2,15
$(\text{PЗ})_2\text{O}_3$	4,02	2,08
$\text{ZrO}_2$	-	0,22
$\text{CaO} + \text{MgO}$	1,09	0,47
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	0,55	0,30
$\text{H}_2\text{O}$	0,70	0,44
$\text{SiO}_2$	0,19	0,06

Минералы группы настурана представляют собой бесториевые окислы с переменным содержанием кислорода; по внешнему виду это плотные чёрные продукты без признаков макроскопической кристалличности, химический состав которых также колеблется (табл.2.6.).

**Химический состав настурана**

Компонент	Содержание, %	
	Образец 1	Образец 2
UO <sub>2</sub>	18,40	37,12
UO <sub>3</sub>	51,00	52,47
PbO	2,90	6,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MnO	6,10	0,48
(PЗ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	-
ThO <sub>2</sub>	Следы	-
SiO <sub>2</sub>	1,8	1,2
CaO	6,3	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	-
CuO	3,9	-
H <sub>2</sub> O	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 жёстких условиях. Физические свойства этих минералов, (плотность, твёрдость, истираемость, флотуруемость) позволяют обогащать их известными способами.

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

Вообще ассоциация урана с органическим веществом довольно широко распространена. Это различные сланцы, битумы и угли. Например, минерал «кольм» - углеподобное вещество, - содержит до 2,5 % урана. Уран в углеродистокремнистых и других сланцах находится в рассеянном состоянии и тесно связан с органическим веществом.

В фосфоритах четырёхвалентный уран входит в кристаллическую решётку фторапатита Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl,OH), изоморфно замещая кальций. Однако некоторые данные свидетельствуют о сорбированном состоянии урана в фосфатном веществе. Наиболее вероятным способом проникновения урана в фосфат является его сорбция фосфатным или органическим веществом из морской воды.

Карнотит – уранованадат калия с тремя молекулами гидратной воды, - встречается в зоне окисления осадочных месторождений, например Плато Колорадо (США).

Близкий по составу к карнотиту минерал тюямунит отличается от него тем, что это не калиевая, а кальциевая соль. Своё название тюямунит получил от наименования местности Тюя- Муюн, расположенной в предгорье Алайского хребта в Средней Азии. Уран в этом месторождении был обнаружен в 1900 году, а первую разведку и эксплуатацию месторождения проводило Ферганской общество по добыче редких металлов (Республика Узбекистан).

## 2.4. Промышленные месторождения урана в различных странах

**Австралия.** Крупные месторождения урана представлены медно – настурановыми рудами Рам Джангла (месторождение Олимпик Дам) и карнотитовыми рудами Радиум - Хилла. Месторождения разрабатываются открытым способом.

Месторождение Олимпик Дам отличается тем, что в нём уран ассоциируется с медью, золотом и серебром. Запасы меди составляют 11 млн. тонн (содержание Cu 2,5%), запасы урана – 275 тыс. тонн (содержание U 0,07%), запасы золота – 270 тонн (содержание Au 0,6 г/т) и запасы серебра – 2700 тонн с содержанием 6 г/т.

Месторождение Мэри – Кетлин представлено бедными по содержанию урана рудами.

В Северо – Австралийской провинции Арнемленд в ураново – рудном районе открыты месторождения Рейнджер (запасы 100 тыс. тонн), Джабилука (запасы 77 тыс. тонн), Набарлек (запасы 10 тыс. тонн). В рудах этих месторождений присутствует золото с содержанием 10-15 г/т.

В Южной Австралии открыта добыча урана методом подземного выщелачивания на базе месторождений песчаникового типа Беверли и Хониум.

**Аргентина.** Залежи медно – урановой руды расположены в северной части этой страны. Месторождения песчаникового типа расположены близ Сан – Рафаэля.

**Бразилия.** На побережье Атлантического океана находится крупное месторождение монацитового песка, содержащего наряду с торием и уран. Гидротермальное месторождение урана находится в рудном районе Посус – ди – Калдас.

**Индия.** На побережье Индийского океана расположены огромные запасы монацитовых песков, содержащих до 9% тория и 0,3% урана. Имеются также небольшие месторождения урана в кварцевой породе.

**Испания.** Большая часть урана сосредоточена в сланцах и гранитах. Наиболее важный ураноносный район находится на юго-западе страны. Открыто месторождение севернее Мадрида.

**Казахстан.** Важнейшее промышленное значение имеют пластово-инфильтрационные месторождения на границах артезианских бассейнов и зон пластового окисления. Эти месторождения образуют Шу – Сарысуйскую уранорудную провинцию (месторождения Инкай, Мынкудук, Моинкум, Акдала, Уванас, Канжуган и др.) и Сыр – Дарьинскую провинцию (месторождения Северный и Южный Карамурун, Харасан, Заречье и др.). В Юго-Восточном Казахстане имеются крупные урано – угольные месторождения (Нижнеильийское, Кольжат). На полуострове Мангышлак разрабатывались уран-фосфорные месторождения в костном детрите. В Северном Казахстане разрабатывались скальные месторождения урана и урансодержащие фосфориты. Сейчас в Казахстане весь уран добывается методом подземного выщелачивания.

**Канада.** Месторождение Эльдорадо находится в районе Большого Медвежьего озера. Урановая руда представлена настураном в ассоциации с минералами, содержащими кобальт, никель, серебро и др. Это месторождение в настоящее время практически выработано.

Месторождение Биверлодж находится на северном берегу озера Атабаска. Здесь в составе руд преобладает уранинит.

Для месторождения Банкрофт (провинция Онтарио) характерно высокое содержание урана в руде. А месторождение Элиот относится к крупнейшим месторождениям ураноносных конгломератов.

Месторождение Мак – Артур – Ривер – одно из крупнейших месторождений с запасами более 200 тыс. тонн и с высоким процентным содержанием урана (до 21%). Также весьма крупными является месторождения Сигар – Лейк с запасами 135 тыс. тонн, Рэббит – Лейк, Ки – Лейк, Сигар – Лейк и Мидуэст.

**Россия.** Основные запасы урана сосредоточены в скальных месторождениях Стрельцовского рудного поля в Забайкалье. Перспективным является месторождение Элькон в Якутии.

**США.** Основные месторождения относятся к осадочному типу и расположены на Плато Колорадо. Карнотитовые песчаники и конгломераты этих месторождений служат источником добычи не только урана, но и ванадия.

Большие запасы урана сосредоточены в залежах фосфоритов, находящихся на территории штатов Флорида и Калифорния. Флоридские фосфориты представляют собой пласты фосфоритовых желваков мощностью 1,5 – 9 м, покрытых наносами мощностью 6-12 м. Производственная мощность карьеров по руде 4-5 млн. тонн в год.

В штате Дакота имеются залежи лигнита. В штатах Техас и Вайоминг выявлены структуры песчаников и песчаных пластов, пригодных для подземного выщелачивания.

Чаттанугские битуминозные сланцы (штат Теннесси) привлекают к себе внимание из-за больших запасов урана. Примерно 90 миллиардов тонн сланцев содержат 5 миллионов тонн урана.

**Швеция.** Уран представлен главным образом в битуминозных сланцах, расположенных в центральной части страны. Сланцы залегают на площади около 500 км<sup>2</sup>. При среднем содержании урана 0,03% общие достоверные запасы составляют 300 тыс. тонн.

**ЮАР.** В этой стране находятся очень богатые по запасам урана месторождения Трансвааль и Витватерсранд. Уран в виде уранинита находится в золотоносных конгломератах и извлекается попутно при добыче золота.

## 2.5. Месторождения урана в Республике Узбекистан

**Гидрогеологические особенности и закономерности локализации гидрогенных эпигенетических инфильтрационно-осадочных урановых месторождений.** Промышленное оруднение всех урановых месторождений, локализованных в песчано-глинистых отложениях мезо - кайнозоя, является экзогенным эпигенетическим и контролируется границами выклинивания пластово-окисленных зон.

Зоны пластового окисления наиболее широко распространены в тех водоносных горизонтах и комплексах, которые сложены рыхлыми хорошо проницаемыми отложениями, бедным органическим веществом. Это относится к верхнетурон – сенонскому водоносному комплексу, где зоны пластового окисления широкими ареалами окаймляют практически все массивы домезозойских пород.

Генетическая сущность экзогенного пластово-эпигенетического рудообразования представляется таким образом. По мере движения вод по проницаемым пластам растворённый кислород расходуется на окисление органического вещества и минералов закисного железа, содержащегося в сероцветных породах. Непосредственно за выклиниванием зон пластового окисления в связи с исчезновением свободного кислорода при наличии в породах органического вещества получает развитие анаэробная сульфатредуцирующая и водород-продуцирующая микрофлора, обуславливающая выделение газообразных восстановителей – сероводорода и водорода. Это приводит к снижению Eh пластовых вод до низких отрицательных значений и к переводу урана из шестивалентного в четырёхвалентное состояние (в виде нерастворимой рудной коффинит – черниевой минерализации). Поступление новых порций ураноносных кислородсодержащих вод обуславливает разрушение тыловых частей формируемых рудных залежей и наращивание передовых, т.е. происходит последовательное перемещение оруднения по направлению потока пластовых вод с увеличением его масштабов. Количество урана в рудах находится в непосредственной зависимости от его содержания в исходных кислородсодержащих пластовых водах, скорости фильтрации, длительности процесса и контрастности восстановительного геохимического барьера. Последнее определяется присутствием во вмещающей литологической среде углистого органического вещества либо эффективных потенциал – понизителей, к которым относятся H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, углеводороды и т.д.

**Месторождения учкудукского типа** относятся к гидрогенному инфильтрационно - осадочному типу месторождений урановых руд. Это месторождения Учкудук, Сугралы, Сабьрсай, Кетменчи, Мейлисай, Бешкак, Северный Канимех, Северный и Южный Букинай, Ёгду, Лявлякан, Аленды, Акбута. Для них характерна приуроченность оруднения к границе выклинивания зоны пластового окисления.

**Месторождение Учкудук** приурочено к юго-восточному крылу крупной Алтынтауской антиклинали. Осадочные породы верхнего мела залегают на размытой поверхности верхнепалеозойских гранитов и на всей площади перекрыты сплошным илом четвертичных отложений. Промышленное оруднение концентрируется в песчаных прослоях и в приконтактных частях алевроитовых глин, где развита зона пластового окисления. В пределах месторождения выделены четыре водоносных горизонта.

Глубина залегания руд колеблется от 8-10 до 110 м на севере и до 280 м на юге. Руды бедные и рядовые (0,03%), иногда содержание урана достигало 0,2-0,4%. Текстура руд тонковкрапленная и тонкодисперсная.

В рудах установлены следующие минералы урана: настуран, оксиды урана, коффинит.

Из сопутствующих элементов отмечены селен и молибден, но содержание их не превышает 0,001 %.

В 1958 г. месторождение было передано для освоения промышленностью. С 1967 г. руда поступала на гидрометаллургическую переработку на ГМЗ-1. Добыча руды закончена в 1994 г., в том же году остановлена урановая технологическая цепочка на ГМЗ-1.

**Месторождение Мейлисай** расположено в северо-западной части Центральных Кызылкумов, в 20 км к юго-западу от Учкудукского рудного поля. Район месторождения сложен отложениями нижнего палеозоя, верхнего мела, палеогена и неогена.

Урановое оруднение локализовано в отложениях сантон-маастрихтского ярусов, представленных в основном, аллювиальными песчаными осадками значительной мощности (до 130 м) и известных под названием айтымского горизонта. По литологическому составу айтымский горизонт подразделяется на три пачки: нижнюю, среднюю и верхнюю, имеющие повсеместное распространение. Самой продуктивной является нижняя пачка, в которой локализованы все балансовые руды.

На месторождении в полосе, вытянутой в северо - западном направлении на 10 км при ширине 1,0-2,0 км, в рудовмещающей пачке изучены четыре рудные залежи. Глубина залегания их изменяется от 160 м на южном фланге до 345 м в его центральной части.

Самым широким распространением на площади месторождения пользуются мелкозернистые пески, доля которых в формировании разреза составляет 62,6 %. Руды, локализованные в проницаемых песках, бедные с повышенным содержанием карбонатов – в среднем 2,41%.

Пески айтымского водоносного горизонта водообильны и высокопроницаемы, с коэффициентом фильтрации от 2 до 8 м/сутки. Величина напора на кровлю 180-200 м. По составу воды сульфатно-хлоридные – натриево-кальциевые с минерализацией от 1 до 8,1 г/л.

**Месторождение Сугралы** расположено в центральной части пустыни Кызылкум. Сугралинское рудное поле приурочено к юго-восточному крылу Бешбулакской впадины. На месторождении развиты четыре водоносных горизонта. Все они являются межпластовыми, напорными и содержат подземные воды с высокой температурой. Месторождение характеризуется сложными горно-технологическими условиями отработки: значительная глубина залегания рудных тел – до 500 м, большое горное давление, малые мощности рудных тел, большая обводнённость и незначительный коэффициент фильтрации.

Руды представлены песками и известковыми песчаниками, с содержанием, %: кварца – 50-60; полевого шпата 5-15; сульфидов железа – до 2,%; глауконита – до 2. Основные урановые минералы – оксид урана, уранофан, настуран. Руды содержат от 0,034 до 0,267% урана, 0,05-0,112 % селена, 0,004-0,26% молибдена и 10-15 г/т рения.

С 1978 по 1988 годы добыча руды велась подземным способом, в настоящее время разработка месторождения осуществляется методом ПВ.

**Месторождение Сабырсай** приурочено к мезозой – кайнозойским отложениям, в которых один из четырёх водоносных горизонтов (сабырсайский) с коэффициентом фильтрации пород 1-11 м/сут является рудовмещающим. По составу воды относятся к сульфатно-хлоридно-карбонатным с минерализацией до 2,49 г/л.

Рудоносными являются практически все литологические разности сабырсайского горизонта, однако самые распространённые (более 70%) – глинисто-песчаные и песчано-гравелитовые породы. По химическому составу руды силикатные с примесью карбонатов (0,97%), фосфора (0,07%) и серы (1,04%). Основные рудные компоненты урана – оксиды с переменной валентностью. В качестве попутных компонентов внимания заслуживает селен [3].

**Месторождение Кетменчи** локализовано в двух структурно-формационных ярусах: нижнем, представленном палеозойскими отложениями, и верхнем, представленном слаболиффицированными отложениями осадочного мезокайнозойского чехла. Форма рудных залежей самая разнообразная, протяжённость от 300 до 2000 м, при ширине 50-150 м. Глубина залегания пластов составляет 100 – 460 м. Внутри залежей распространение урана прерывистое, представлено в виде небольших блоков.

По химическому составу руды относятся к алюмосиликатным с малым содержанием карбонатов (1-2%).

**Месторождение Бешкак** расположено на восточном крыле Каракатинской впадины, локализуется в льяляканском водоносном горизонте, разделёнными промежуточным водупором мощностью 5-6 м. Фильтрационные свойства пород этих двух подгоризонтов изменяются в песках от 1,5 до 6,0 м/сут, в песчаниках – от 0,2 до 1,0 м/сут. Глубина залегания водоносного горизонта изменяется от 50 до 280 м, мощность в пределах 20 м. Воды горизонта сульфатно-хлоридные натриевые с минерализацией 3,1-6,2 г/л, рН = 7,2-8,1.

В зоне пластово-окисленных пород горизонта Eh достигает 220 мВ, в рудной зоне снижается до 43 мВ. В породах продуктивного горизонта содержание валового железа не превышает 0,2%, сульфидного – 0,1%, карбонатов – 0,08%.

Руды силикатные, наряду с урановой минерализацией в рудной зоне присутствует селен, содержание которого достигает 0,03%.

**Месторождение Букинай** расположено вблизи юго-западного окончания Нуратинского хребта. Урановое оруденение приурочено к песчаным отложениям верхнего мела, выходы которого обрамляют северо-западные отроги Нуратинского хребта, сложенного палеозойскими породами. В гидрогеологическом отношении месторождение приурочено к Каракатинскому артезианскому бассейну. Уровень подземных вод 20-35 м, напор на кровлю водоносного горизонта 10-140 м, коэффициент фильтрации 5-8 м/сут. Воды горизонтов имеют минерализацию 1,5-1,9 г/л, рН=7,1-7,7, сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевые, с температурой 20-23<sup>0</sup>С.

На месторождении рудовмещающим является нижний ритм карасагырского горизонта. Промышленное оруденение отмечается в различных литологических типах пород, однако преимущественно к мелкозернистым пескам. Основными минералами в составе песков являются кварц (50-75%), полевые шпаты (15-40%) и глинистые минералы (5-15%). По химическому составу рудовмещающие породы силикатные, с незначительным содержанием СО<sub>2</sub> (до 0,3%), Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> (до 0,2%), серы общей (0,2-0,4%) и С<sub>орг</sub> (0,1-0,2%). Содержание урана в рудах колеблется от 0,028 до 0,08% при средней мощности пластов 1,0-3,2 м. Из сопутствующих элементов отмечается самородный селен. Все рудные залежи локализуются на глубине 150-200 м в водопроницаемых песках.

**Месторождение Льялякан** располагается в юго-восточной части Центрального Кызылкумского поднятия и входит в Букинайскую группу, образуя с месторождением Бешкак Льялякан – Бешкакское рудное поле. В геологическом строении месторождения участвуют два структурных этажа. Консолидированный фундамент представлен в основном осадочно-метаморфическими сланцами рифея. Осадочный чехол сложен отложениями мезозоя и кайнозоя. Рудовмещающими отложениями служит пачка отмытых песков и глинистых песчаников, залегающих в средней части разреза верхнего эоцена, сложенного морскими глубоко-водными глинами и глинистыми алевролитами.

Балансовые и забалансовые руды прослеживаются с юга на север в виде узкой извилистой полосы на 25 км. Глубина залегания оруднения изменяется в пределах 25-160 м. Рудоносный горизонт имеет мощность от 7 до 16 м. Мощность собственно песков колеблется от 1 до 7 м. Мощность рудных пересечений изменяется в пределах 0,4-5 м. Урановая минерализация представлена более чем на 90% настураном с присутствием коффинита. Содержание СО<sub>2</sub> как в руде, так и в рудовмещающих породах составляет в среднем по месторождению 0,09%. Для водоносного горизонта характерны следующие гидрогеологические параметры: глубина кровли 10-155 м; дебит скважин при откачках 2,2 – 4,3 м<sup>3</sup>/ч; коэффициент фильтра-

ции 1,6-5,8 м/сут (пески), 0,2 м/сут (песчаники); минерализация вод 4,1-5,1 г/л. Месторождение обрабатывается методом ПВ с 1998 г.

**Метаморфогенные месторождения (в метаморфизованных породах палеозоя.)**

**Месторождение Рудное** расположено в горах Аумизбау Центрально-кызылкумской провинции. По содержанию урана (0,054-0,117%) месторождение относится к рядовым. Содержание  $V_2O_5$  колеблется от 0,5 до 2,8%, достигая в отдельных пробах содержания  $V_2O_5$  9%. Среднее содержание  $V_2O_5$  в балансовых пробах составляет 1,12%, в забалансовых 0,8%. По составу и характеру вмещающих пород руды относятся к смешанному силикатному и алюмосиликатному типу. По характеру минеральных компонентов руды окисленные. Основные минералы – кварц, халцедон, опал (69-75%), гидрослюда, мусковит, биотит (11-12%), глинистые минералы (1,5-1,7%), флюорит 0,25-0,30% и апатит (0,5-0,6%). Химический состав представлен, %: 77-84  $SiO_2$ , 4-6  $Al_2O_3$ , 2,5-3,0  $Fe_2O_3$ , 0,2-0,3  $FeO$ , 0,5-0,8  $CaO$ , 0,8-1,2  $MgO$ , 0,2-0,3  $S$ , 0,8 – 1,0  $C_{орг}$ .

Основная масса материала представлена порообразующими минералами. Породы, образующие рудную массу проб, представлены углисто-кремнистыми, филлитовидными углисто-глинистыми сланцами и их брекчиями. Углисто-кремнистые сланцы чёрного и тёмно-серого цвета, сланцеватые и тонкосланцевитые, твёрдые и хрупкие. Чёрный цвет сланцы приобрели за счёт включений в них органического вещества. Окислы железа представлены гематитом, гётитом и лимонитом.

Основные урановые минералы – уранованадаты, которые представлены карнотитом и тюямунитом. В подчинённых количествах присутствуют уранофосфаты и настуран. Помимо этого уран фиксируется в гидроокислах железа, глинистых минералах и органическом веществе. Большая часть ванадия связана с ванадатами – роскоэлитом (упорный минерал), фольбортитом и корвуситом. Меньшая часть ванадия входит в состав уранованадатов. В качестве попутных ценных компонентов интерес представляет молибден (до 0,02%).

**Месторождение Новое** расположено в нескольких километрах к северу от г. Учкудук. Состав руд представлен следующими основными минералами, %: кварц – 30 – 55%; кварц с углистым веществом – 9-23%; каолинит – 1-2%; мусковит - 1-11; гидроокислы железа – 2-5 и барит 8,5-17. Содержание лёгких фракций составляет 36-67%, тяжёлых электромагнитных – 1,2-1,7%, глинистых – 25-53%. Урановая минерализация представлена торбернитом и метаторбернитом. Содержание урана (по отдельным пробам) находится в пределах 0,08-0,10%, ванадия 0,16-0,25%. Помимо урана и ванадия в рудах присутствует молибден (примерно 0,005%) и скандий (0,001%).

Руды представлены углеродисто-кремнистыми сланцами, микрокварцитами, Породы окварцованные, в зоне гипергенеза интенсивно ожелезненные коричневатого-красного цвета. Наблюдаются два типа руд: вторичные слюdkовые (тюямунит-карнотитовые) и первичные настуран – сульфидные, которые в зависимости от состава вмещающих пород подразделены на силикатные, алюмосиликатные и карбонатные.

**Месторождения Джантуар и Косчека** расположены в горах Аумизбау Центрально-кызылкумской провинции, вблизи месторождения Рудное. Состав руд по минеральному составу вмещающих пород представлен следующими основными минералами, %: кварц – 24 – 55%; кварц с углистым веществом – 10,5-23,6%; каолинит – 1,3-2,9%; мусковит - 0,9-2,4; гидроокислы железа – 0,4-0,5; пирит и марказит 1,5-3,0.

Содержание лёгких фракций составляет 42-77%, тяжёлых электромагнитных – 0,8-15,2%, глинистых – 21-51%.

Урановая минерализация представлена торбернитом и метаторбернитом. Уранованадиевая минерализация представлена в виде тюямунита и метатюямунита. Ванадиевая минерализация представлена роскоэлитом (упорный минерал), фольбортитом и корвуситом. Меньшая часть ванадия входит в состав уранованадатов.

**Техногенные урановые образования.** К техногенным образованиям относятся отвалы забалансовых руд и остатки руд на складах месторождения Учкудук.

Отвалы Учкудука образовались в результате 40 – летней эксплуатации Учкудукского месторождения урана. Общее количество отвалов – 23. Все отвалы расположены вблизи г. Учкудука. Общее количество забалансовых руд в отвалах примерно 2,5 млн. тонн, содержание урана колеблется от 150 до 300 г/т (0,015 – 0,030%). Забалансовые руды характеризуются наличием значительного количества глины (до 70%). Забалансовые руды относятся к алюмосиликатным.

Минералогический анализ, проведённый с участием специалистов Института геологии и геофизики АН РУз, показал, что руды на складах и забалансовые руды в отвалах относятся к окисленным типам руд, в которых уран представлен урановыми чернями и настураном – окислами с переменным соотношением четырёх – и шестивалентного урана; уранофаном, бетауранотилом, отенитом и тюямунитом; отмечены содержания коффинита. Забалансовые руды месторождения Учкудук, находящиеся в отвалах, представлены дроблённым слежавшимся глинистым материалом, с различным содержанием урана, а также выходом иловой (-0,16 мм) и песковой (+0,16 мм) фракций. Причём, в одних отвалах уран концентрируется в песковой фракции, в других отвалах – в иловой фракции.

## 2.6. 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 – всё это сказывается на технологии 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.2.7.

Таблица 2.7

### 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 <sub>6</sub> В или ВК <sub>р</sub>
Карбонатные	Малое содержание, 6-12% CO <sub>2</sub>	-	К <sub>6</sub> В или ВК <sub>р</sub>
	Среднее содержание, 12-25% CO <sub>2</sub>	Ф, ТС	К <sub>6</sub> В или ВК <sub>р</sub>
	Большое содержание, ≥25% CO <sub>2</sub>	Ф, ТС	К <sub>6</sub> В
Сульфидные	Малое содержание, 3-10% S <sub>2</sub>	Г, Ф	К <sub>6</sub> В или ВК <sub>р</sub>
	Среднее содержание, 10-25 % S <sub>2</sub>	Г, Ф	ВК <sub>р</sub>
	Большое содержание, ≥25% S <sub>2</sub>	Р, Ф	ВК <sub>р</sub>
Железоокисные	Промышленные железные руды	ЭМС	ВК <sub>р</sub>
Фосфатные	Малое содержание, 3-10% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Г, Ф	ВК <sub>р</sub>
	Среднее содержание, 10-20% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Г, Ф, ТС	ВК <sub>к</sub>
	Большое содержание, ≥25% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Г, Ф, ТС	ВК <sub>к</sub>
Каустобиолитовые	Ураноносные угли и твёрдые битумы, углистые и битумные сланцы, песчаники	Ф, К, ТС	К <sub>6</sub> В или ВК <sub>р</sub>

Примечание: К- многостадийная классификация на гидроциклонах; Г- гравитационное и Ф –флотационное обогащение; ТС – обогащение в тяжёлых суспензиях; ЭМС – электромагнитная сепарация; Р – радиометрическое обогащение; К<sub>6</sub>В – карбонатное выщелачивание; ВК<sub>р</sub> – выщелачивание разбавленными кислотами; ВК<sub>к</sub> – 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.2.8.

Таблица 2.8

### Классификация руд по размерам агрегатов и зёрен

### 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 тяжёлых суспензиях, концентрация на столах, радиометрическая сортировка
Тонкозернистые	0,015-0,1	0,057	Флотация (редко), радиометрическая сортировка, гидрометаллургическая переработка
Эмульсионные, субмикроскопические	0,001-0,015	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.

#### **2.7. Классификация месторождений урана, разрабатываемых методом подземного выщелачивания**

Учитывая, что основное количество урана во многих странах (Узбекистан, Казахстан, США) добывается методом подземного выщелачивания (ПВ), авторы сочли целесообразным посветить этим месторождениям специальный раздел.

Принцип научно-обоснованной технологической группировки месторождений, обрабатываемых методом ПВ, состоит в выделении их естественных признаков, предопределяющих конечные результаты работ. Важнейшим из этих признаков является водопроницаемость руд и вмещающих пород.

В табл. 1.9 приведена геолого – технологическая классификация урановых месторождений, обрабатываемых методом ПВ.

Подробнее остановимся на каждом из технологических типов урановых месторождений, обрабатываемых методом ПВ.

**2.7.1. Технологический тип урановых месторождений с естественной поровой проницаемостью рудных залежей в песках и углистых песках.** По технологическим свойствам и распространённости гидрогенные месторождения этого типа являются очень важными среди месторождений, разрабатываемых методом ПВ. По опыту эксплуатации этих месторождений выделено три подтипа месторождений.

**2.7.1.1 Месторождения с выдержанными простыми пластообразными рудными залежами.** Месторождения этого подтипа приурочены к осадочному чехлу кристаллических щитов и консолидированных участков срединных палеозойских массивов. Они находятся в пологозалегающих крыльях поднятий, являющихся одновременно крыльями артезианских бассейнов.

Главным урановым минералом в рудах является чернь, подчинённое значение имеет минерал настуран. Породообразующими минералами являются кварц, полевые шпаты сульфиды (пирит и др.). Присутствует и углистое вещество. Водоупорные горизонты содержат каолин, гидрослюда и монтмориллонит. Часто окислительная среда подземных вод при

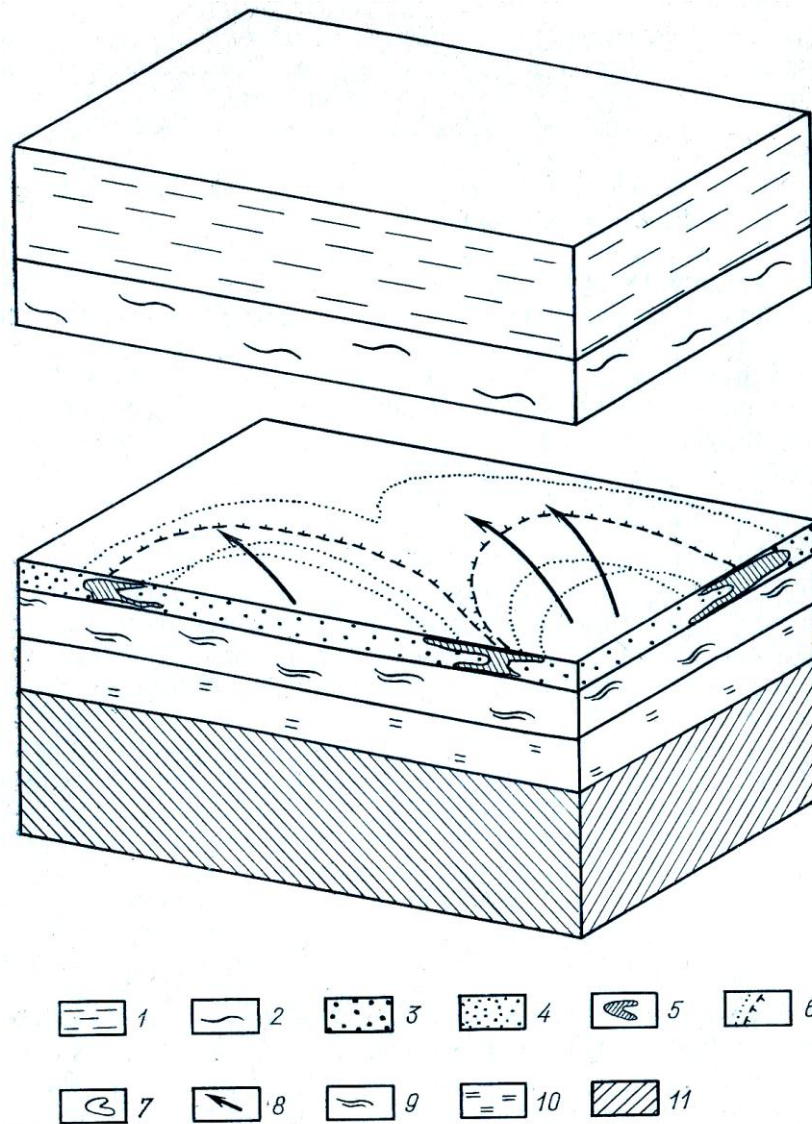
наступлении на оруденение разрушает его с частичным и временным переотложением урана.

Гидрогеологические условия месторождений в крыльях артезианских бассейнов имеют общие характеристики. Для гидрогеологических расчётов водоносные горизонты здесь могут приниматься как безрудные. Месторождения слагаются чередующимися водоносными и водоупорными слоями, как правило, залегающими полого. Часто нижний водоносный горизонт залегает на породах нижнего структурного этажа, выходы которых на поверхность служат основными областями питания водоносных горизонтов.

Таблица 2.9

**Геолого - технологическая классификация урановых месторождений, отработываемых методом ПВ**

Технологическая группа (по проницаемости руд для растворов ПВ)	Технологический тип (по условиям образования скважности и составу рудовмещающих пород и руд)	Технологический подтип (по форме рудных тел)
1. Месторождения с естественной проницаемостью: рудные тела проницаемы для растворов, используемых при ПВ ( $K_{\phi} > 0,1$ м/сут.)	1. Месторождения с естественной поровой проницаемостью рудных залежей в песках и углистых песках	1. Месторождения с выдержанными простыми пластообразными рудными залежами
		2. Месторождения с выдержанными тектонически осложнёнными пластообразными рудными залежами
		3. Месторождения с разобщёнными небольшими пластообразными и линзообразными рудными залежами
	2. Месторождения с порово – трещинной проницаемостью рудных залежей в песчаниках, углистых песчаниках и алевролитах	Месторождения с выдержанными тектонически осложнёнными пластообразными рудными залежами
	3. Месторождения с трещинной проницаемостью рудных тел и кристаллических пород в пределах коры выветривания	Месторождения с неправильными по форме преимущественно штокверковыми рудными телами
	1. Месторождения с искусственно создаваемой проницаемостью: рудные тела, практически непроницаемы для технологических растворов ( $K_{\phi} < 0,1$ м/сут.), но сохраняющие проницаемость, создаваемую искусственно	1. Месторождения с низкой порово-трещинной проницаемостью рудных залежей в алевролитах и углистых алевролитах
2. Месторождения с низкой порово-трещинной проницаемостью рудных залежей в кристаллических породах		1. Месторождения с штокверковыми рудными телами 2. Месторождения с пластообразными рудными телами



**Рис.2.3. Схема месторождения с выдержанными простыми пластообразными рудными залежами (подтип 1):**

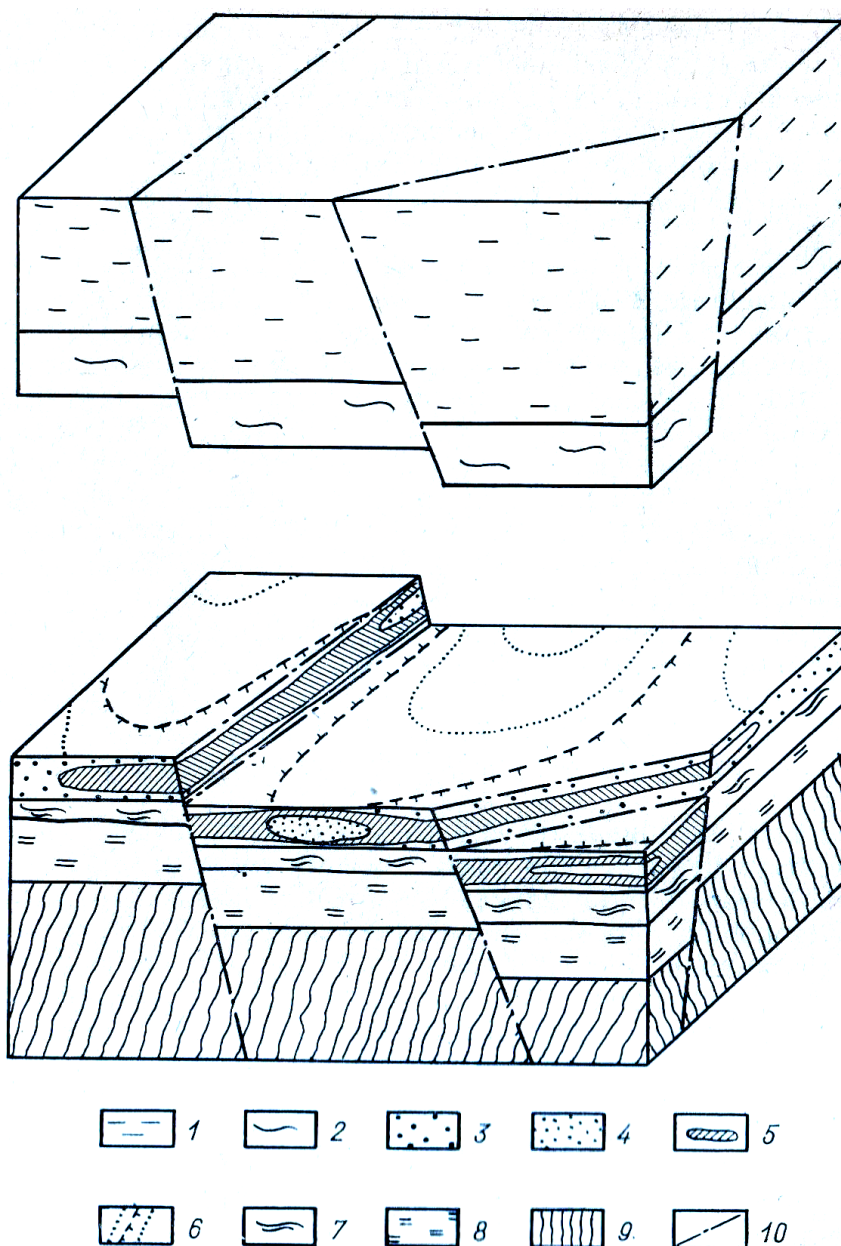
1 – перекрывающие отложения; 2 – верхний водоупорный горизонт; 3 – серые пески рудовмещающего водоносного горизонта; 4 – бурые лимонитизированные пески рудовмещающего водоносного горизонта; 5 – сечения рудных залежей; 6 – проекция линии выклинивания зоны пластового окисления и контура рудных тел; 7 – контур рудной залежи; 8 – направления потока вадозных зон; 9 – нижний водоупорный горизонт; 10 – подстилающие базальтовые осадки; 11 – древние метаморфизированные комплексы докембрийских или палеозойских пород.

Водоупоры и водоносные горизонты различны как по мощности, так и по составу рудовмещающих пород.

Мощность продуктивных водоносных горизонтов изменяется от 1-3 до 90-100 м, преимущественно 10-30 м. При больших мощностях не приходится говорить о каких-либо рудных подгоризонтах: рудные пересечения обнаруживаются здесь на различных уровнях, что создаёт трудности при проведении работ.

Состав рудовмещающих пород колеблется в широких пределах как для разных горизонтов, так и в пределах одного горизонта. В продуктивном водоносном горизонте обычно можно выделить не менее трёх литологических разновидностей, отличающихся друг от друга проницаемостью и содержанием урана. Это могут быть линзовидные включения глинистых пород, руды и вмещающие песчаные отложения. Проницаемость руд ниже проницае-

мости песчаных отложений. Часто встречаются прослои крупнозернистых разновидностей с высокой проницаемостью.



**Рис.2.4. Схема рудных залежей в месторождениях с выдержанными тектонически осложнёнными пластообразными рудными залежами:**

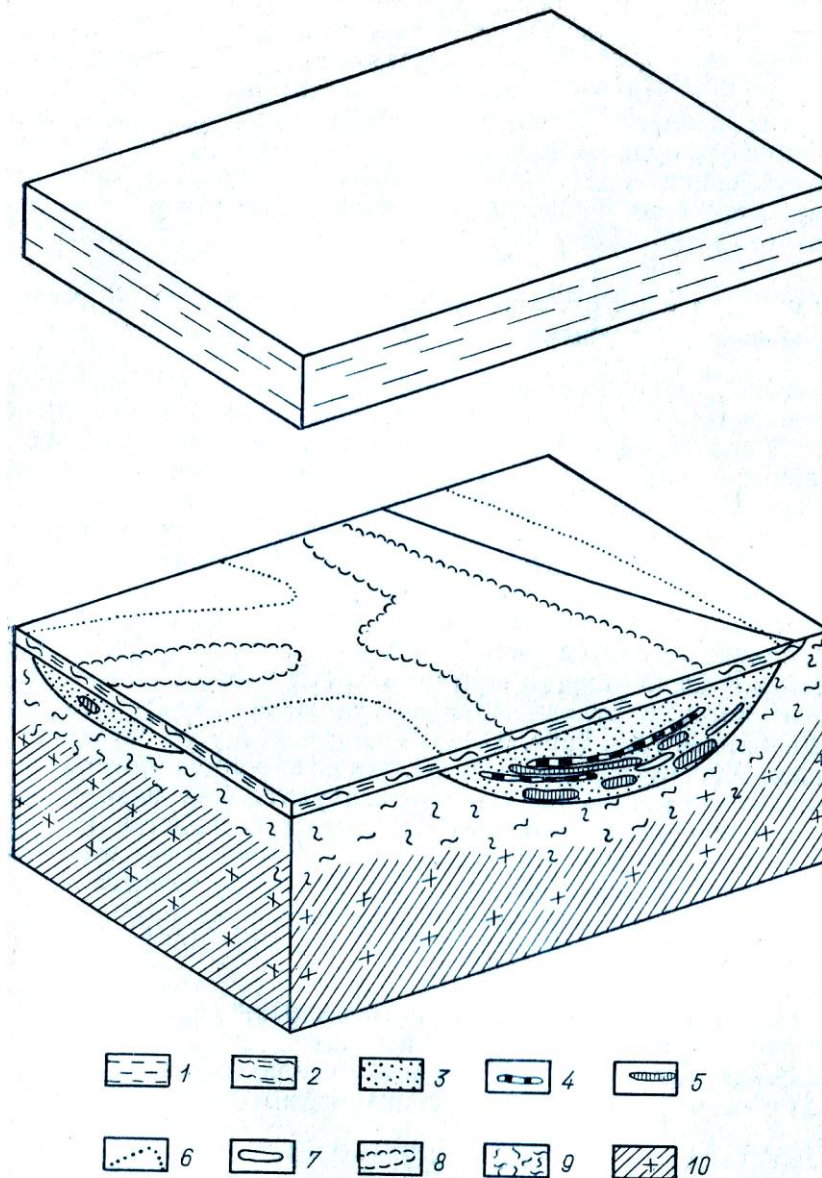
1 – перекрывающие отложения; 2 – верхний водоупорный горизонт; 3, 4 – соответственно серые и лимонитизированные пески продуктивного водоносного горизонта; 5 – сечения рудных тел на срезе рудовмещающего горизонта; 6 – проекция линии выклинивания зоны пластового окисления и контура рудной залежи; 7 – нижний водоупорный горизонт; 8 – подстилающие осадки; 9 – древние метаморфизованные комплексы докембрийских или палеозойских пород; 10 – смесители разрывных нарушений.

Изменчивость гранулометрического состава характерна для терригенных отложений. В разрезе продуктивного пласта можно наблюдать переслаивание хорошо проницаемых песков с линзующими пропластками глин и алевролитов.

В пределах одного месторождения коэффициенты фильтрации вмещающих песчаных пород и руд достигают 15 м/сут, преимущественно 2-7 м/сут. Общая пористость отложений составляет 14 – 48%, а эффективная пористость – 15 – 25%.

По гранулометрическому составу и фильтрационным свойствам руды очень разнообразны. Коэффициент фильтрации руд находится в пределах 0,1 – 10 м/сут. Большую проблему для вскрытия и переработки составляют непроницаемые глинистые руды.

**2.7.1.2. Месторождения с выдержанными тектонически осложнёнными пластообразными рудными залежами.** По многим признакам этот подтип аналогичен предыдущему. Он расположен в осадочном чехле срединных палеозойских массивов. Этот подтип приурочен к краевым частям срединных массивов.



**Рис.2.5. Схема месторождений с разобщёнными небольшими пластообразными и линзообразными рудными залежами:**

1 – перекрывающие отложения; 2 – верхний водоупорный горизонт; 3 – углисто – глинистые пески палеодолины; 4 – прослой бурых углей; 5 – сечения рудных залежей; 6 – контур палеодолины; 7 – прослой вторичных глин; 8 – проекции рудных залежей на кровлю рудовмещающих осадков; 9 – кора выветривания – первичные каолины; 10 – кристаллические породы.

Гидрогеологические условия также аналогичны предыдущему подтипу. Месторождения обычно обводнены напорными водами. Напорность подземных вод обусловлена чередованием водопроницаемых и водоупорных горизонтов и гипсометрически доминирующих областей питания. Подземные потоки, проходящие через месторождения, отличаются невысо-

кими напорными градиентами, колеблющимися обычно в пределах 0,001 – 0,005, и малыми естественными скоростями движения: от единиц до десятков метров в год.

На этих месторождениях наблюдается густая сеть различно ориентированных трещин, разбивающих рудную залежь на отдельные блоки (рис.2.4).

По условиям проницаемости в рудовмещающем осадочном чехле выделяют проницаемые, полупроницаемые и практически непроницаемые тектонические трещины. Проницаемые трещины обычно заполнены песчаным материалом. Непроницаемые для воды трещины возникают в результате размазывания по их поверхности глинистого материала, разбухании глин при смачивании их водой, а также заполнения пустот химическими и механическими осадками, выпадающими из подземных вод.

Промежуточный гидрогеологический тип представляют полупроницаемые трещины, проницаемость которых меняется по мере их распространения.

Существенные затруднения возникают при наличии мощных зон дробления, состоящих из трещин, по которым ступенчато смещены отдельные мелкие блоки. Ширина таких зон составляет десятки и сотни метров. Тектонические трещины, разбивая месторождения на блоки, формируют внутри каждого блока свой гидрогеологический режим. Наличие блоков с естественной гидравлической связью способствует созданию на участках выщелачивания независимого от рудника гидравлического режима. Каждый такой блок можно рассматривать как отдельный эксплуатационный участок ПВ.

**2.7.1.3. Месторождения с разобщёнными небольшими пластообразными и линзообразными рудными залежами.** Этот подтип рудных месторождений приурочен к русловым отложениям палеодолин. Ложе палеодолин проходит либо по докембрийским, либо по более молодым комплексам метаморфических и интрузивных пород, которые явились поставщиками урана при формировании гидрогенных месторождений вадозными водами.

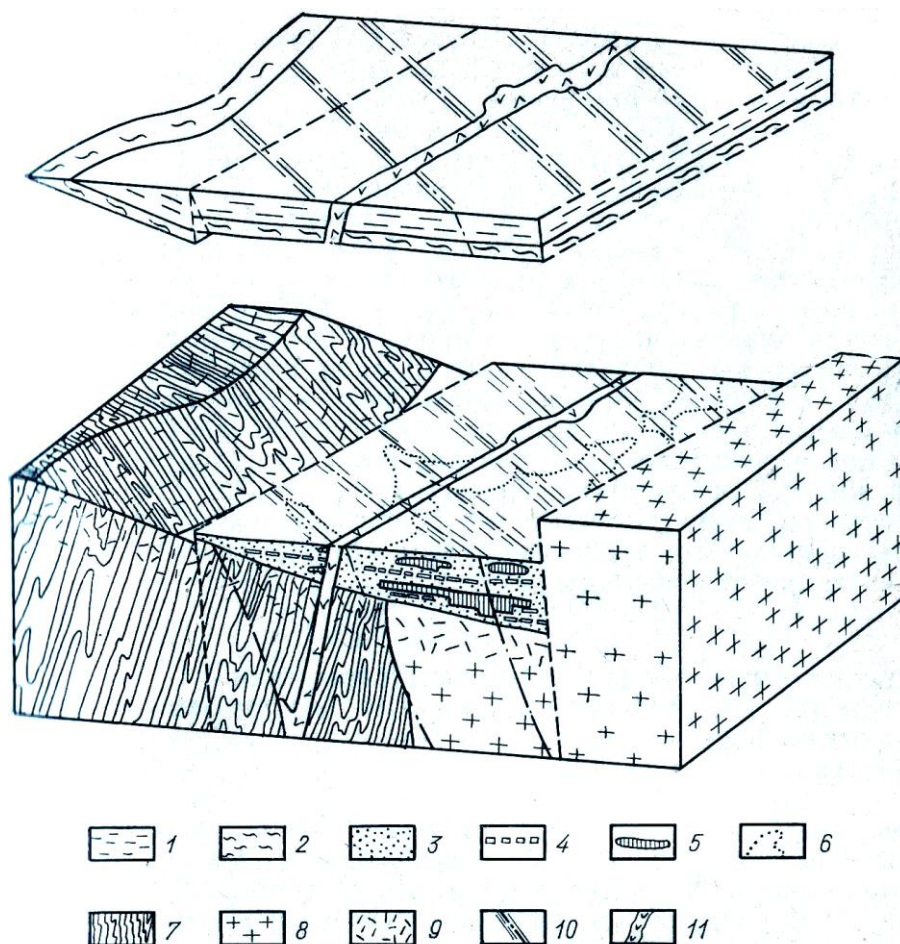
По гидрогеологическим условиям эти месторождения близки к предыдущим подтипам. Они слагаются песчано-глинистыми континентальными отложениями юрского, мелового, третичного и четвертичного возраста. В их основании находится кора выветривания пород фундамента. Месторождения, на которых рудовмещающие отложения перекрыты толщей глин, благоприятны для ПВ (рис.2.5).

Фильтрационная способность продуктивных пластов этих месторождений очень неоднородна. Для некоторых месторождений коэффициент фильтрации находится в пределах 0,1 – 60 м/сут. На отдельных месторождениях верхний водоупор отсутствует, подземные воды в этих случаях оказываются безнапорными.

**2.7.2. Технологический тип урановых месторождений с порово – трещинной проницаемостью рудных залежей в песчаниках, углистых песчаниках и алевролитах.**

Месторождения этого типа установлены среди мезокайнозойских отложений грабенообразных впадин. Формирование их сопровождалось прогибанием фундамента, который компенсировался осадковыми накоплениями. В основании осадочного комплекса находятся континентальные и лагунные отложения, а над ними – переходные и морские отложения. Вся толща осадочных пород рассечена разрывными нарушениями. К отдельным разломам и к узлам их пересечения приурочены дайки и неправильные тела субвулканических базальтов. Осадочные породы в непосредственной близости к интрузиям слабо метаморфизованы. За пределами температурного влияния последних все осадки уплотнены, превращены в песчаники и сланцы, рассечены многочисленными трещинами, часто открытыми, частично минерализованными.

Некоторые гидрогенные урановорудные залежи приурочены к континентальным и переходным слоям (рис.2.6).



**Рис.2.6. Схема месторождений с порово – трещинной проницаемостью рудных залежей в песчаниках, углистых песчаниках и алевритах:**

1 – перекрывающая толща морских осадков; 2 – верхний водоупорный горизонт в толще морских осадков; 3 – пачка рудовмещающих водоносных литифицированных континентальных и переходных морских отложений; 4 – местные водоупорные слои в рудовмещающей пачке; 5 – сечения рудных залежей в вертикальных разрезах; 6 – проекция рудных тел на кровлю рудовмещающей пачки; 7 – метаморфизированные породы; 8 – гранитоидные массивы палеозойского фундамента; 9- кора выветривания; 10- зоны разломных нарушений и систем оперяющих трещин; 11 – дайки и неправильные тела субэффузивных базальтов.

Руды по составу неоднородны. Урановые минералы представлены чернью, настураном и коффинитом. В отдельных разновидностях руд существенная часть металла связана с урансодержащим колломорфным циркониевым минералом.

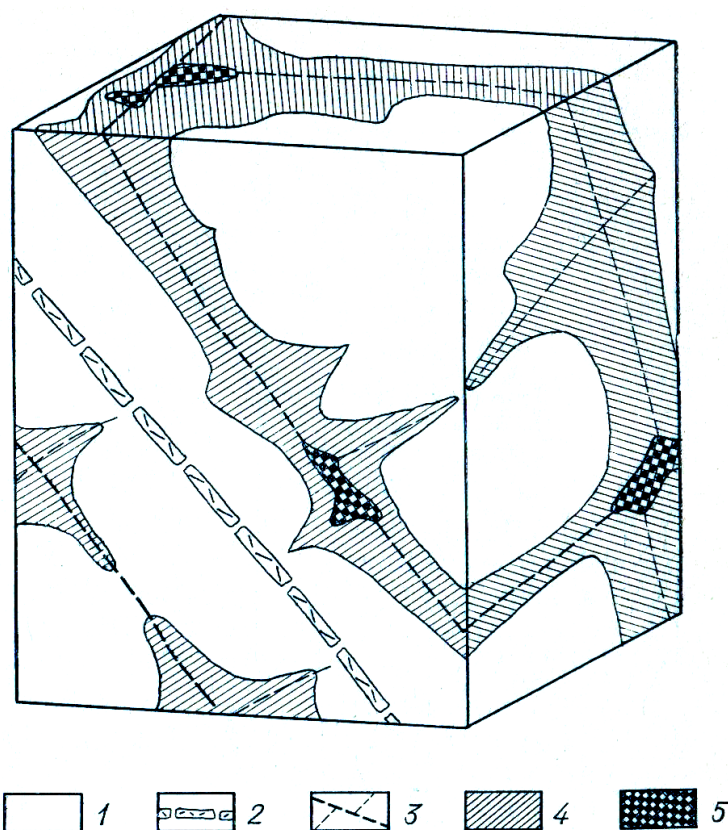
Гидрогеологические условия на месторождениях с порово – трещинной проницаемостью продуктивных горизонтов близки к аналогичным у месторождений с поровой проницаемостью. Породы с порово-трещинной проницаемостью здесь перемежаются с водоупорными пластами, иногда также слабо литифицированными. Характерная особенность продуктивных горизонтов – их резко выраженная текстурная неоднородность. Например, на некоторых месторождениях проницаемость по напластаванию достигает 2-3 м/сут при ничтожной проницаемости по нормали к напластаванию.

### **2.7.3. Технологический тип урановых месторождений с трещинной проницаемостью рудных тел и кристаллических пород в пределах коры выветривания.**

Месторождения этого технологического типа находятся в разновозрастных складчатых зонах среди сильно катаклазированных гранитных или гранитпорфировых массивов. Рудные тела представляют собой типичные штокверки с весьма неравномерным распределением урановых минералов (рис.2.7).

Урановые минералы приурочены к стенкам открытых трещин и к стенкам микротрещин. В приповерхностных частях массива и в зонах линейных кор выветривания значительная часть трещин открыта, а находившийся в них кальцит выщелочен вадозными водами. Урановые минералы представлены чернью, настураном, коффинитом. В ассоциации с ними находятся хлорит, гидрослюда, гидрогематит, марганец – кальцит. Встречаются сульфиды и флюорит.

Рудные тела этого технологического типа подготовлены самой природой к отработке методом ПВ. В них возникла вторичная эффективная пористость (скважность), которая и позволяет подводить рабочие растворы к скоплению урана и получать богатые продуктивные растворы.



**Рис.2.7. Схема штокверковых рудных тел с высокой естественной растворопроницаемостью:**

1 – мелкозернистые окварцованные грейзенизированные гранитоиды; 2 – рудоконтролирующий разлом; 3 – зоны нарушений, вмещающих урановые и генетически связанные с ними минералы и проводящих поверхностные воды; 4,5 – соответственно породы и руды, содержащие урановые минералы на стенках открытых трещин.

#### **2.7.4. Технологическая группа урановых месторождений с пластообразными и штокверковыми рудными телами, практически непроницаемыми для технологических растворов, но сохраняющих проницаемость, создаваемую искусственно**

Месторождения этой группы достаточно распространены. К ним относятся все гидротермальные месторождения с рудными телами, содержащими урановые минералы, образовавшиеся в результате заполнения открытых полостей или метасоматического замещения вмещающих пород (рис. 2.8 и 2.9). К этой группе относятся также месторождения и участки пластовых гидрогенных месторождений, на которых урановое оруднение приурочено к алевролитам или углистым алевролитам с коэффициентом фильтрации менее 0,1 м/сут.

Метод ПВ применяется для обработки месторождений с непроницаемыми рудами и вмещающими породами ( $K_{\Phi} < 0,1$  м/сут.) путём создания искусственной проницаемости пород.

Искусственную проницаемость создают методом предварительного дробления руды в горных выработках. Буровзрывные работы и магазинирование руды практически обеспечивают возможность обработки методом ПВ любых рудных тел среди кристаллических пород и литифицированных осадков.

В число объектов, подвергаемых обработке методом ПВ, в настоящее время не входят месторождения с рудными телами, находящимися в глинных или кристаллических известняках.

## 2.8. Уникальное месторождение урана

Во всех известных месторождениях урана, имеющих разный минералогический и химический состав урановых руд и вмещающих пород, постоянной является одна величина – содержание изотопа  $U^{235}$  в природном уране. Содержание этого изотопа в природном уране составляет 0,71%. Содержание в природном уране изотопа  $U^{238}$  составляет 99,28%, а изотопа  $U^{234}$  – 0,0058%.

Когда образуется урановое месторождение, в нём могут присутствовать три главных составляющих осуществления цепной ядерной реакции. Это основной горючий компонент –  $U^{235}$ , замедлители нейтронов – вода, окислы кремния и металлов, графит и, наконец, поглотители медленных нейтронов – это  $U^{238}$  и осколочные элементы ядерной реакции.

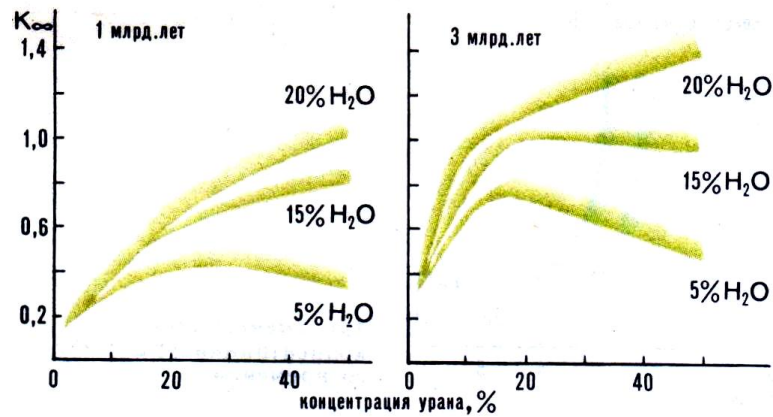
Под действием медленных нейтронов только ядра  $U^{235}$  делятся с образованием энергии и двух-трёх быстрых нейтронов. Чтобы вызвать новое деление ядер  $U^{235}$ , они должны стать медленными. Часть образующихся быстрых нейтронов полностью поглощается редкоземельными элементами, всегда присутствующими в урановых месторождениях. Например, самарий и гадолиний относятся к числу самых сильных поглотителей медленных (их ещё называют тепловыми) нейтронов. Японский физик П. Курода ввёл понятие – коэффициент размножения  $K_R$  – отношение остатка нейтронов к их первоначальному числу. Если  $K_R = 1$ , в урановом месторождении протекает цепная реакция; если  $K_R < 1$  цепная реакция не пойдёт (тепловые нейтроны поглощены). При  $K_R > 1$  месторождение должно взорваться от ядерного взрыва.

Может ли вообще урановое месторождение стать природным ядерным реактором?

Да, может, но для этого необходимо выполнение следующих условий. Во – первых месторождение должно быть очень древним. Как уже упоминалось, сейчас концентрация  $U^{235}$  составляет 0,71%. Учитывая, что период полураспада  $U^{235}$  составляет около 700 млн. лет (точнее –  $7,037 \cdot 10^8$  лет), нетрудно подсчитать, что два миллиарда лет назад концентрация  $U^{235}$  составляла 3,7% – примерно столько, сколько составляет его концентрация в тепловыделяющих элементах современных АЭС (после обогащения природного урана на центрифугах). Через три миллиарда лет концентрация  $U^{235}$  составляла уже 8,4%, четыре миллиарда лет – 19,2%. Вот тогда, урановые месторождения были обогащены изотопом  $U^{235}$  в количествах, необходимых для протекания ядерной реакции.

Необходимое содержание  $U^{235}$  – важное, но не единственное условие самопроизвольной ядерной реакции. Вторым необходимым условием является наличие замедлителей быстрых нейтронов, превращающих их в медленные (тепловые) нейтроны. Таким замедлителем в природных условиях является вода, причём в больших количествах. Вода, особенно тяжёлая ( $D_2O$ ) является лучшим замедлителем нейтронов. Например, критическая масса  $U^{235}$  (при которой начинается ядерная реакция) в водном растворе составляет менее одного килограмма, а в виде шара со специальным отражателем нейтронов – от 18 до 23 кг. Учёные подсчитали, что в составе урановой руды должно быть не менее 10-20% воды, чтобы природная цепная ядерная реакция состоялась.

На рис.2.8 приведены зависимости коэффициента размножения нейтронов от концентрации урана и воды в месторождении.

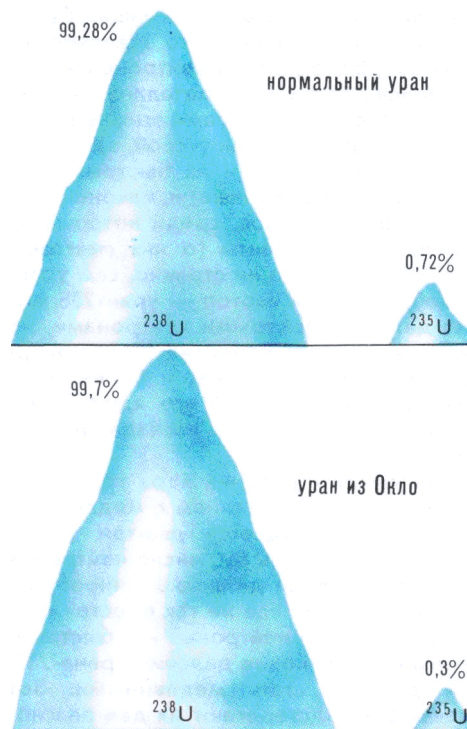


**Рис. 2.8. Зависимости коэффициента размножения нейтронов от концентрации урана и воды в месторождении**

Третьей необходимой составляющей протекания цепной ядерной реакции является содержание урана в руде, которое должно быть не менее 10-20%. Заметим, что в настоящее время богатыми считаются руды с содержанием 0,5-1,0% урана (общего).

И, наконец, четвёртым необходимым условием является величина месторождения – оно должно быть большим. Например, в куске руды величиной с гусиное яйцо – с самой древней, самой концентрированной по урану и воде, цепная реакция начаться бы не могла. Слишком много нейтронов вылетали бы из такого куска, не успев вступить в цепную реакцию. Учёные подсчитали, что размеры рудных залежей, которые могли бы быть природными реакторами, должны составлять хотя бы несколько кубометров.

В 1972 году французские специалисты, измеряя изотопный состав урановой руды месторождения Окло (Габон, Африка), установили, что среднее содержание изотопа  $U^{235}$  в пробах составило в среднем всего 0,4% (вместо 0,71%). А были пробы с содержанием  $U^{235}$  всего 0,296% (рис. 2.9).



**Рис.2.9. Изотопный состав обычного природного урана и урана из месторождения Окло**

Оказалось, что за полтора года с рудника месторождения Окло поступило 700 тонн обеднённого урана, а общая недостача  $U^{235}$  в сырье составила 200 кг. Их и использовала в качестве ядерного горючего сама природа.

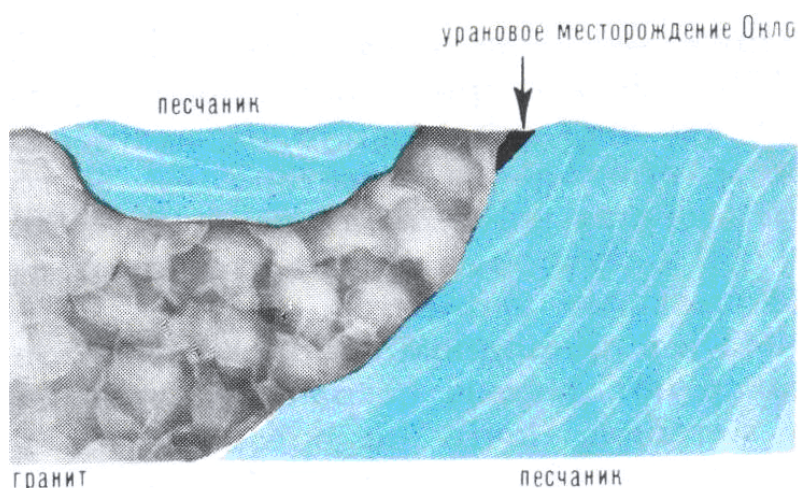
Этот феномен месторождения Окло объясняется следующим образом. Примерно 2,6 млрд. лет назад на территории нынешнего Габона образовалась огромная гранитная плита протяжённостью на несколько десятков километров. В течение последующих 500 миллионов лет эта плита разрушалась, превращаясь в глину и песок. Они смывались реками и в виде осадков, насыщенных органическим веществом, слоями оседали в дельте древней реки. За десятки миллионов лет толщи осадков настолько увеличились, что нижние слои оказались на глубине в несколько километров. Сквозь эти слои просачивались подземные воды, в которых были растворены соли, в том числе соли уранила ( $UO^{+2}_2$ ). В слоях, насыщенных органическим углеродом, были условия для восстановления шестивалентного урана в четырёхвалентный, который выпадал в осадок. Постепенно много десятков тысяч тонн урана осело в виде рудных «линз» размером в десятки километров. Содержание урана достигало 10-50%. Изотопная концентрация  $U^{235}$  в те времена была 4,1 %. В какой-то момент все четыре вышеприведённых условия были соблюдены, и цепная ядерная реакция началась.

В сотни миллионов раз вырос поток нейтронов. Это привело не только к выгоранию  $U^{235}$ , но скоплению продуктов (осколков) его распада. Например, изотоп  $Sm^{149}$  превратился в  $Sm^{150}$ , содержание которого по данным масс-спектрометрического анализа возросло в рудах данного месторождения в 1300 раз.

Факт работы природного ядерного реактора подтверждается также сдвигом изотопного состава ряда элементов середины периодической таблицы Д.И. Менделеева, а также линейной зависимостью содержания в руде изотопов  $Th^{232}$  и  $Bi^{209}$  от глубины выгорания  $U^{235}$ . На основе изотопных измерений оценена плотность нейтронного потока и доля участия  $Pu^{239}$  в процессе цепной реакции.

По количеству продуктов ядерных реакций и продуктов распада радиоактивных изотопов, зная дозу нейтронов, рассчитали длительность работы природного ядерного реактора. Оказалось, что он работал 500 тысяч лет!

Всё это продолжалось до тех пор, пока в руду свободно поступала вода. Однажды водный режим изменился, и реактор затух навсегда. За истекших два миллиарда лет энергия земных недр сдвинула пласты руды и вынесла их к поверхности. Природный реактор предстал перед современными геологами, горняками и металлургами в своём первоначальном виде (рис.2.10).



**Рис.2.10. Расположение уранового месторождения Окло на месте некогда действовавшего природного ядерного реактора**

Поиски подобных следов природных ядерных реакторов на других урановых месторождениях ни к чему не привели.

## ГЛАВА III. Механическая обработка урановых руд

### 3.1. Дробление

**Особенности структуры урановых руд.** Методы добычи урановых руд в общем аналогичны методам добычи руд других металлов: закрытые (шахтные) разработки и открытые (карьерные) разработки. Для урановых руд используется также метод подземного выщелачивания (ПВ) металла, который для других металлов пока не нашёл применения. Этому методу в книге посвящена специальная глава. Здесь же мы отметим, что метод ПВ позволяет исключить выемку руды на поверхность и проводить химические операции по окислению и выщелачиванию урана на месте залегания рудного тела.

Для гидрометаллургической добычи урана и добычи урана методом кучного выщелачивания процессы рудоподготовки – дробления, измельчения и классификации играют важную роль.

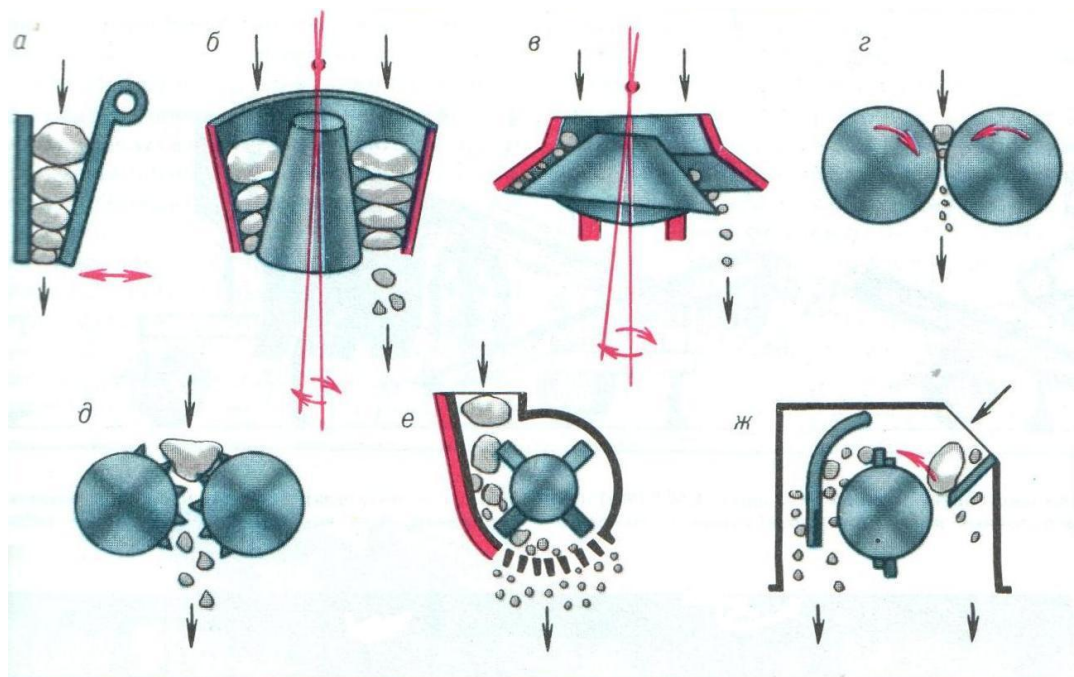
Извлечённую из недр урановую руду, также как и любую другую руду, характеризуют свойства рудных минералов и пустой породы. Вместе с тем урановые руды имеют свои особенности:

- рассеянность урана;
- тонина вкрапления урановых минералов в пустой породе, которая порой достигает значений менее 10-100 мкм;
- экранирование зёрен минералов урана пустой породой или порой, наоборот, зёрна пустой породы как бы обволакиваются по спайностям урановыми минералами (конгломераты руд месторождения Витватерсранда, ЮРА).
- радиоактивность руд (выделение радона).

**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 составляют: для радиометрического обогащения 25-300 мм; для отсадки 6-10 мм; для кучного выщелачивания 3-10 мм; для гравитационного обогащения на концентрационных столах и в центробежных концентраторах 0,1 – 2,0 мм; для флотационного обогащения – менее 0,3 мм и для агитационного выщелачивания – 0,07 мм.

Основной задачей дробления и измельчения перед последующим агитационным выщелачиванием урана является частичное обнажение урановых минералов. В этом случае руду измельчают до класса – 0,07 мм.

**Способы и теория дробления.** Дробление производится в специальных машинах – дробилках методами раздавливания, раскалывания, истирания удара или их сочетания. В ряде дробилок на куски руды оказывают действие изгибающие и разрывающие силы. По конструктивному исполнению рабочего органа различают (рис.3.1): щёковые дробилки (дробление с помощью двух прямоугольных плитщёк, одна или обе из которых совершают колебательные движения); конусные дробилки (дробление внутри пространства, образованного внутренней поверхностью неподвижного конуса и внешней поверхностью подвижного, совершающего гирационное движение); валковые дробилки (дробление между цилиндрическими валками или валом и плитой); дробилки ударного действия – роторные дробилки; молотковые дробилки (дробление битами или молотками, закреплёнными на корпусе быстро вращающегося ротора).



**Рис.3.1. Принципиальные схемы дробилок:**

а – щёковая; б – конусная крупного дробления; в – конусная среднего и мелкого дробления; г – валковая; д – валковая зубчатая; е – молотковая; ж – роторная

В зависимости от величины куска дробление производится в одну или несколько стадий. Первая (I) стадия обычно называется крупным, вторая (II) – средним и третья (III) – мелким дроблением. Во всех стадиях основными способами дробления являются раздавливание и раскалывание. Эффективность каждой стадии дробления характеризуется степенью дробления  $i$ , представляющую собой отношение наиболее крупных кусков  $D$ , поступающих на дробление, к диаметру наиболее крупных кусков  $d$ , получаемых в результате дробления:

$$i = D/d.$$

При дроблении в несколько стадий общая степень дробления равна произведению степеней дробления отдельных стадий:

$$i_{\text{общ}} = i_1 \cdot i_2 \cdot i_3 \dots i_n.$$

Степень дробления зависит от размера кусков дробимой руды, их твёрдости и типа дробилки. Практически оптимальная степень дробления для крупных и твёрдых кусков в I стадии обычно не превышает 5, во II стадии – 6-10, а в III стадии – 10 и более.

В табл.3.1 представлены данные по степени дробления урановой руды в зависимости от стадии дробления.

Таблица 3.1

**Степень дробления урановой руды в зависимости от стадии дробления**

Стадия дробления	Размеры кусков руды, мм		Степень измельчения, $i$
	начальные	конечные	
I стадия-крупное дробление	500-300	300 - 100	3-5
II стадия-среднее дробление	300 - 100	50 - 10	6-10
III стадия-мелкое дробление	50-10	10-2	10 - 25

Для определения работы при крупном дроблении используют формулу Кирпичева – Кика, согласно которой элементарная работа дробления пропорциональна изменению объёма  $V$  или кубу диаметра  $D$  дробимого куска руды:

$$\Delta A = K \Delta D^3.$$

Для среднего дробления используют формулу Бонда:

$$\Delta A = K \Delta D^{2.5}.$$

По обобщающей гипотезе элементарная работа дробления одного куска руды рассчитывается по формуле:

$$\Delta A = K \Delta D^{4-m}.$$

Эта формула при  $m = 1$  совпадает с формулой Кирпичева – Кика, при  $m = 1,5$  – с формулой Бонда.

Во всех приведённых формулах коэффициенты пропорциональности определяются экспериментально.

**Аппаратурное оформление процесса дробления.** Аппаратурой для крупного дробления служат соответственно щёковые 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. Мелкое дробление производят в короткоконусных дробилках.

Рассмотри два типа щёковых дробилок: ЩДС – со сложным движением щеки и ЩДП – с простым движением щеки.

На рис.3.2 (а) показана щёковая дробилка типа ЩДС, состоящая из неподвижной (1) и подвижной (2) щёк, футерованных рабочими рифлеными плитами, между которыми загружается руда.

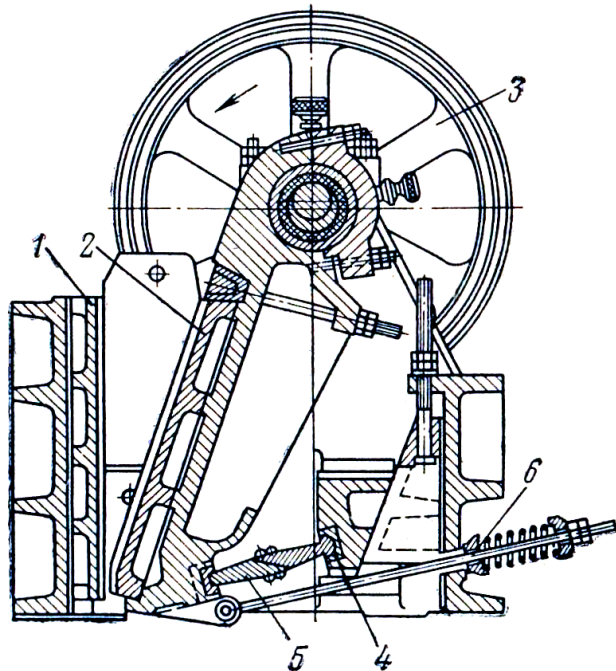
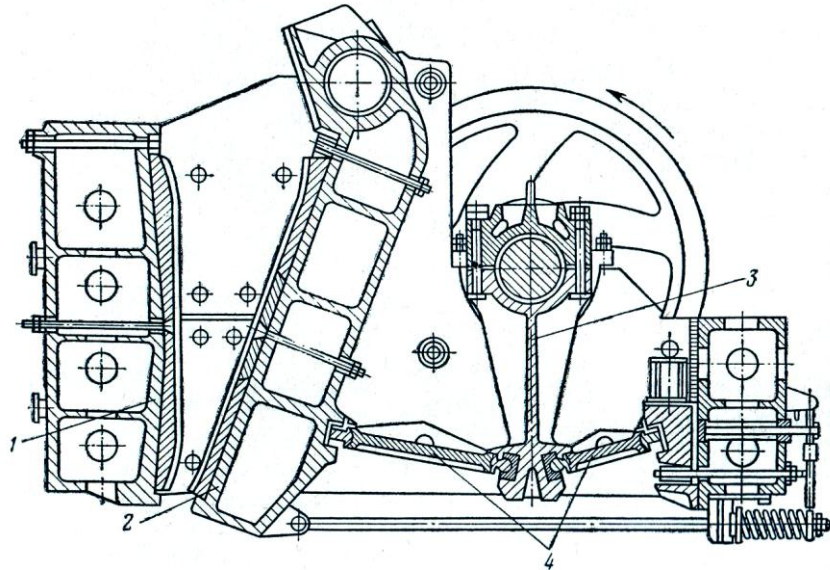


Рис.3.2 (а). Щёковая дробилка типа ЩДС

При движении подвижной щеки к неподвижной происходит раздавливание руды. Движение подвижной щеки осуществляется в результате вращения маховика (3) с эксцентриковым валом от электродвигателя через клинковые (текстурные) приводные ремни. Подвижная щека непосредственно подвешена на эксцентриковом валу и совершает сложное движение в виде замкнутых кривых (в верхней части щеки приближающихся к окружности, а в нижней – овалных), что облегчает разгрузку материала. При этом дробление осуществляется не только раздавливанием, но и истиранием. Ширина выходной щеки регулируется вкладышем (4), опирающимся на подвижную щеку через распорную плиту (5). Обратный ход подвижной щеки осуществляется под действием тяги с пружиной (6).

На рис. 3.2 (б) показана щёковая дробилка типа ЩДП, в которой движение к неподвижной щеке (1) подвижной щекой (2) осуществляется при движении вверх-вниз шатуна (3) с эксцентриковой осью, приводящего, в свою очередь, в движение распорные плиты (4). По-

движная щека, распорные плиты и шатун удерживаются в равновесии с помощью тяги и пружины, которые дают также обратный ход подвижной щеке.

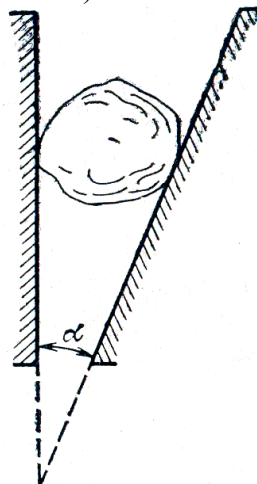


**Рис.3.2 (б). Щёковая дробилка типа ЩДП**

При дроблении в щековых дробилках руда загружается в приёмное отверстие между щеками. По мере уменьшения размеров куски руды опускаются вниз к выходной щели.

Наиболее изнашиваемыми деталями щековых дробилок являются футеровка щёк, представляющая собой сменные броневые, боковые и распорные плиты. Рабочие плиты обычно изготавливаются рифлёными или гладкими из марганцовистой стали. Распорные плиты изготавливаются из относительно хрупкого материала, например, серого чугуна, так как они предохраняют дробилку от поломок при попадании каких-либо очень твёрдых предметов, например, кусков металла. Смазка трущихся частей дробилки – принудительная.

Одним из основных технологических факторов, определяющих эффективность работы щековой дробилки, является угол захвата  $\alpha$ , представляющий собой угол, образованный неподвижной и подвижной щеками дробилки и обеспечивающий захват куска без выталкивания его вверх из приёмного отверстия (рис.3.3).



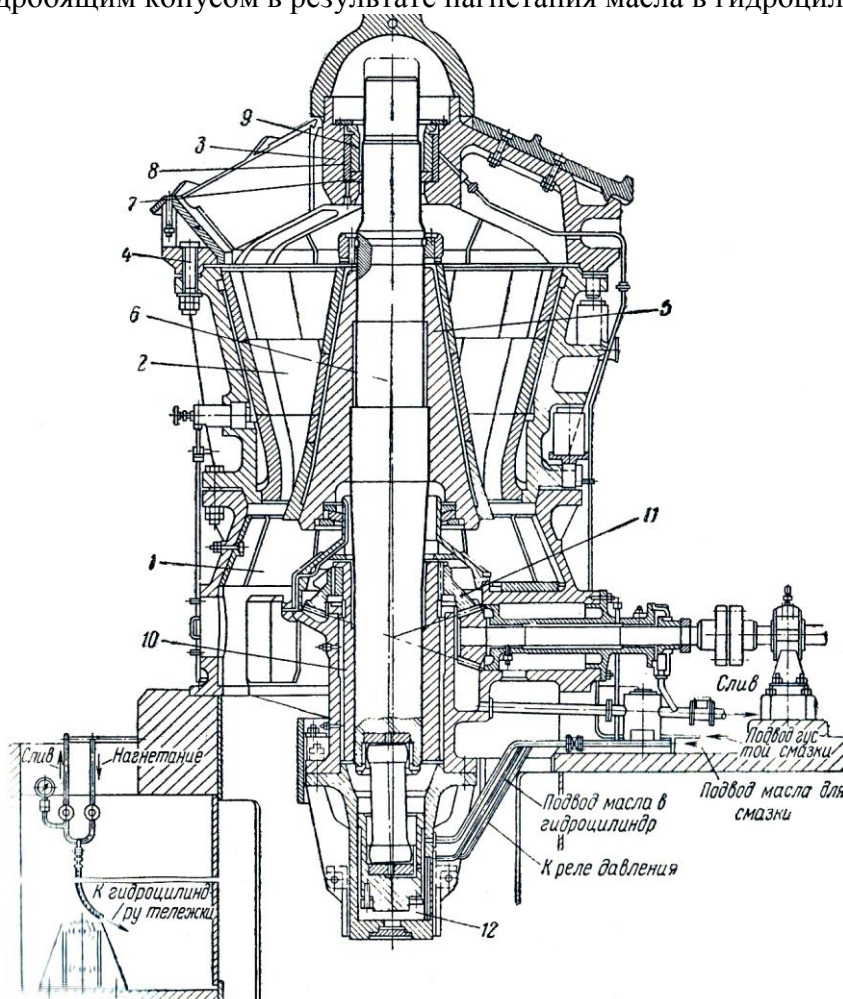
**Рис.3.3. Угол захвата куска руды в щёковой дробилке**

Для правильной работы щековой дробилки угол захвата  $\alpha$  должен быть меньше двойного угла трения  $\phi$ . При значении коэффициента трения скольжения между рудой и рабочей поверхностью щеки  $\phi = 0,1-0,3$  угол  $\alpha$  должен быть  $15-24^{\circ}$ .

**Конусные дробилки для крупного дробления.** В конусных дробилках раздавливание и истирание кусков руды происходит между двумя усечёнными конусами, из которых внешний – неподвижный установлен вниз вершиной, а внутренний – подвижный – вверх.

Конусная дробилка (рис.3.4) состоит из основания (1), средней конической части (2), кольца (3) с крестовиной и головкой. Крепление основания, средней конической части и головки между собой осуществляется посредством стяжных болтов (4), установленных в специальных фланцах. Корпус подвижного дробящего конуса (5) насажен на вал (6), подвешенный неподвижно в головке крестовины и закреплённый через опорное кольцо (7), втулку (8) и конусную втулку (9). Наличие конусов на нижнем торце втулки (8) и на внутренней поверхности втулки (9) обеспечивает прилегание втулки (8) к кольцу (7) и втулке (9) в случае отклонения вала от вертикали. Поэтому при движении дробящего конуса в момент дробления наблюдается качание, а в момент холостого хода – скольжение опорных поверхностей втулки (8) по кольцу (7) и втулке (9). Движение дробящему конусу передаётся от эксцентрикового стакана (10), в котором закреплена нижняя часть вала (6) и который, в свою очередь, вращается от электродвигателя через коническую передачу (11).

Величина разгрузочной щели – нижний зазор между конусами – регулируется путём поднятия вала с дробящим конусом в результате нагнетания масла в гидроцилиндр (12).

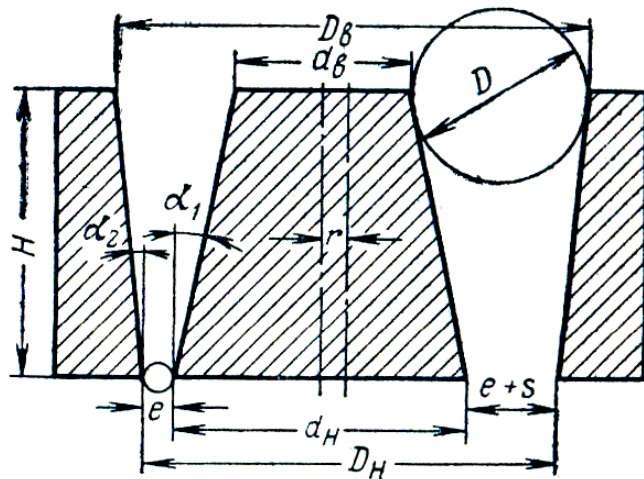


**Рис.3.4. Конусная дробилка для крупного дробления**

Дроблённый продукт разгружается через нижнюю кольцевую щель. Дробление в конусных дробилках происходит так же, как и в щековых. Угол захвата  $\alpha$  численно равен сумме углов между вертикалью и наклоном дробящих поверхностей (рис.3.5):

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2.$$

Предельный угол захвата не должен превышать двойного угла трения. Практический угол захвата достигает  $26,5^\circ$ .



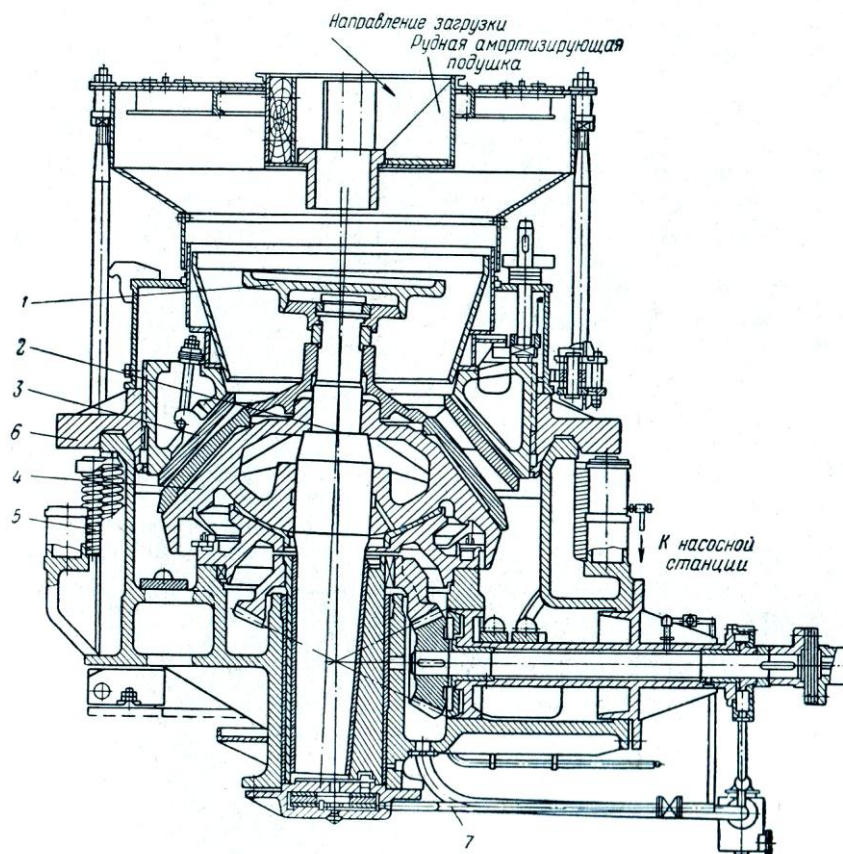
**Рис. 3.5. Угол захвата и основные размеры конусной дробилки для крупного дробления:**

$D_B$  и  $D_H$  – верхний и нижний диаметры неподвижного конуса;  $d_B$  и  $d_H$  – верхний и нижний диаметры подвижного конуса;  $e$  – минимальный размер разгрузочной щели;  $e + s$  – максимальный размер разгрузочной щели;  $r$  – эксцентриситет.

Сравнивая щековые и конусные дробилки для крупного дробления, следует отметить, что оба типа дробилок расходуют практически одинаковое количество энергии. Однако если в конусных дробилках дробление происходит непрерывно, то в щековых – только в момент переднего хода подвижной щеки; в момент заднего хода энергия аккумулируется маховиком и затем расходуется при следующем переднем ходе щеки.

При обеспечении непрерывной подачи руды конусная дробилка, работающая с заполненной загрузочной воронкой, предпочтительнее щековой. В случае подачи руды с перерывами следует отдать предпочтение щековой дробилке меньшей производительности, проводя операцию дробления более длительно. Кроме того, конусная дробилка при одинаковой ширине загрузочного отверстия имеет примерно вдвое большую производительность, и поэтому она чаще применяется в крупных цехах.

**Конусные дробилки для среднего и мелкого дробления.** Основное конструктивное отличие конусных дробилок для среднего и мелкого дробления от дробилок для крупного дробления состоит в том, что в них оба конуса расположены вершиной вверх. На рис.3.6 показан разрез такой дробилки, в которой руда на дробление подаётся через приёмное отверстие на распределительную плиту (тарелку) (1). Плита, вращаясь по эксцентрику в месте с валом (2), сбрасывает руду в рабочее пространство между неподвижным (3) и подвижным (4) конусами. Движение вала передаётся от электродвигателя конической передачей.



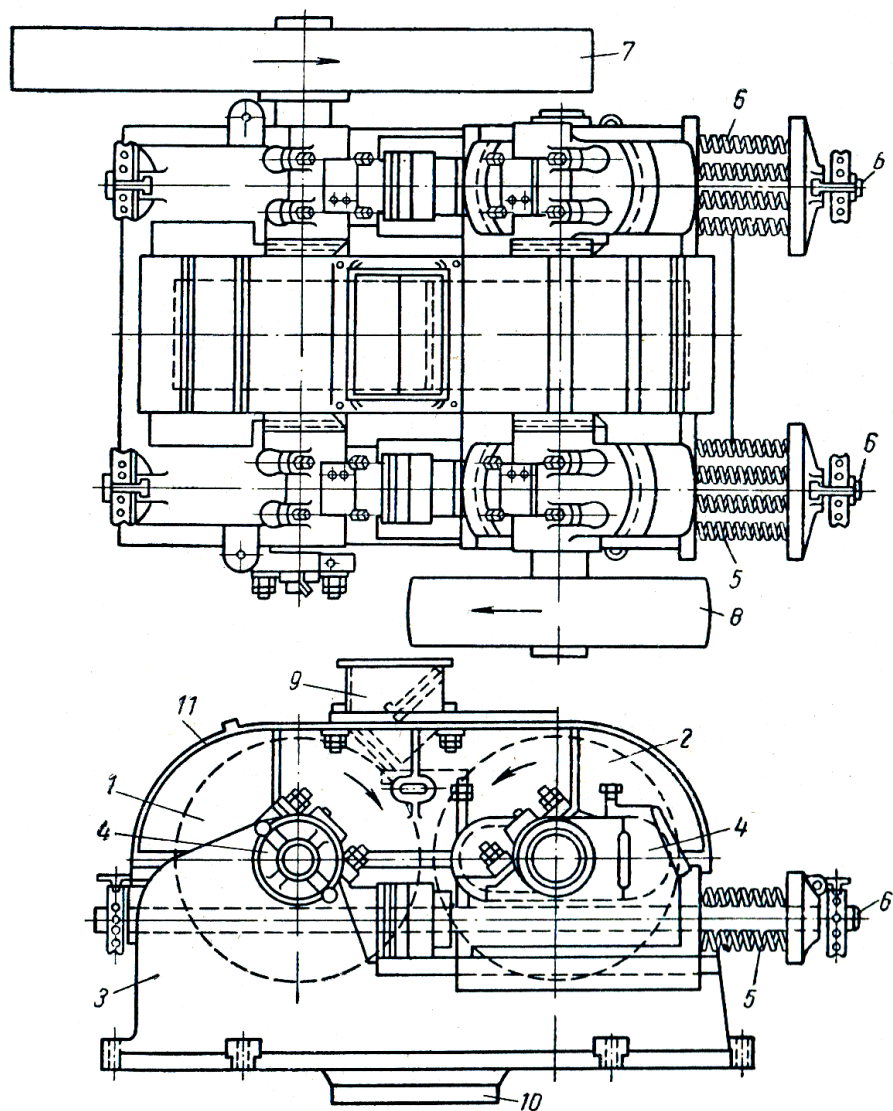
**Рис. 3.6. Конусная дробилка для среднего и мелкого дробления**

Регулирование размера разгрузочного отверстия – механизированное гидравлическое. При попадании в дробилку недробимых тел разгрузочное отверстие раскрывается сжатием пружин (5), поддерживающих верхнюю часть корпуса дробилки (6), и специальной гидравлической системой (7), сбрасывающей давление под опорой вала.

Дробление в конусных дробилках для среднего и мелкого дробления происходит сначала методом раздавливания, затем в параллельной зоне методом истирания. Дробилки для мелкого дробления отличаются от дробилок для среднего дробления более коротким внутренним конусом, большим диаметром приёмной воронки и меньшим размером загрузочного отверстия, а также более длинной параллельной зоной и крутым наклоном образующей конуса.

Для дробилок среднего и мелкого дробления характерны большая степень дробления (от 1,5 до 20) и высокая производительность при относительно равномерном по крупности дробленном продукте. В то же время эти дробилки довольно сложны по конструкции, требуют тщательного ухода и наблюдения и плохо работают при дроблении влажной руды повышенной вязкости.

**Другие типы дробилок.** Для мелкого и тонкого дробления нетвёрдых и хрупких материалов иногда применяются двухвалковые дробилки, которые представляют собой компактную и простую по конструкции машину. Дробильные валки (рис.3.7) состоят из двух валков с гладкой, рифлёной или зубчатой поверхностью, вращающихся навстречу друг другу. Руда засыпается в щель между ними и истирается. Дробильные валки применяются для мелкого дробления сухого материала с небольшой степенью дробления. Преимуществом валковых дробилок является простота и надёжность конструкции, основным недостатком – высокое пылеобразование при работе и низкая производительность.



**Рис. 3.7. Дробильные валки:**

1 и 2 –валки; 3 – станина; 4- подшипники; 5 – пружины; 6 – тяги; 7 и 8 – шкивы; 9 – питающая воронка; 10 –выпускное отверстие; 11 – кожух

При дроблении некоторых типов окисленных урановых руд, содержащих глинистые минералы, могут применяться роторные дробилки, к которым относятся:

- молотковые дробилки с шарнирно подвешенными или жёстко закреплёнными билами на вращающемся валу в дробильной камере с решётчатой нижней частью, через которую разгружается измельчённый материал;

- стержневые дробилки, в которых дробильная камера состоит из нескольких решётчатых цилиндров, вставленных один в другой с жёстко закреплёнными стержнями и вращающимися навстречу друг другу;

- роторные дробилки, в которых дробление происходит в результате удара куска о стену дробильной камеры.

Возможно также разрушение кусков руды в результате резкого снижения давления газа или пара (пневматическая дробилка взрывного действия), действия взрывной волны под влиянием искрового разряда в воде (электродинамические дробилки взрывного действия), местного нагрева кусков руды током высокой частоты (электротермические устройства с высокочастотным генератором для додробливания негабаритных кусков, имеющих размер больше загрузочного отверстия дробилок).

**Вспомогательное оборудование дробильных цехов.** К вспомогательному оборудованию дробильных цехов относятся ленточные конвейеры, питатели, приспособления для предотвращения попадания в дробилки металлолома и конвейерные весы.

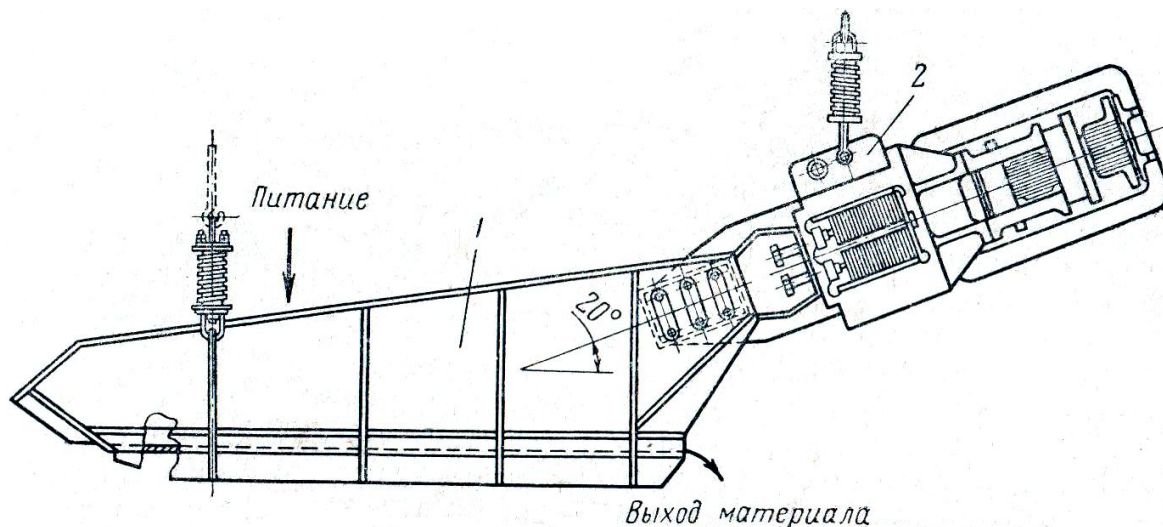
Для равномерной подачи руды в дробилки из бункеров между ними устанавливают автоматические питатели: для руды крупностью 75 мм и более обычно применяются пластинчатые питатели фартучного или лоткового типа, для мелкой руды – ленточные, вибрационные и другие питатели.

Питатель фартучного типа состоит из стальных пластин, которые расположены так, что каждая последующая из них своим краем прикрывает край предыдущей, не давая просыпаться материалу через зазор между пластинами. Пластины закреплены на двух бесконечных цепях. Длина звена цепи равна длине пластины. На пальце каждого звена находится ролик с ребордой, который обеспечивает движение пластины по специальным рельсам. Цепь натянута между двумя звёздочками.

Питатель устанавливается под бункером. Толщина слоя руды на пластинах регулируется задвижкой. Зазор между нижним краем задвижки и пластиной должен быть в 2 раза больше самого крупного куска руды. Если в этом случае количество подаваемой руды окажется велико, снижается скорость движения питателя.

Питатели фартучного типа непригодны для установки под углом более  $15^{\circ}$ , так как руда будет скользить по уклону, а также для влажной и глинистой руды. Для работы в таких условиях пригоден лотковый питатель с пластинами в виде лотка.

Вибрационный питатель (рис.3.8) представляет собой наклонный лоток, закреплённый верхним концом под разгрузочной воронкой бункера и подвешенный на пружинах с вибратором, придающим ему колебания (3000 колебаний в минуту). Частота колебаний системы является постоянной величиной, работу питателя регулируют изменением амплитуды колебаний.



**Рис. 3.8. Вибрационный питатель:**  
1 – лоток; 2 – электровибрационный привод

Вибрационные питатели отличаются простотой конструкции и лёгкостью обслуживания, но они чувствительны к изменениям крупности руды, влажности, присутствию глины по сравнению с пластинчатыми и ленточными питателями.

### 3.2. Грохочение

Дробление руды является одной из наиболее дорогих операций в гидрометаллургическом цикле или геотехнологическом методе добычи урана кучным выщелачиванием.

Поэтому принцип «не дробить ничего лишнего» является основным правилом при дроблении. С этой целью перед подачей в дробилку руду подвергают грохочению, при кото-

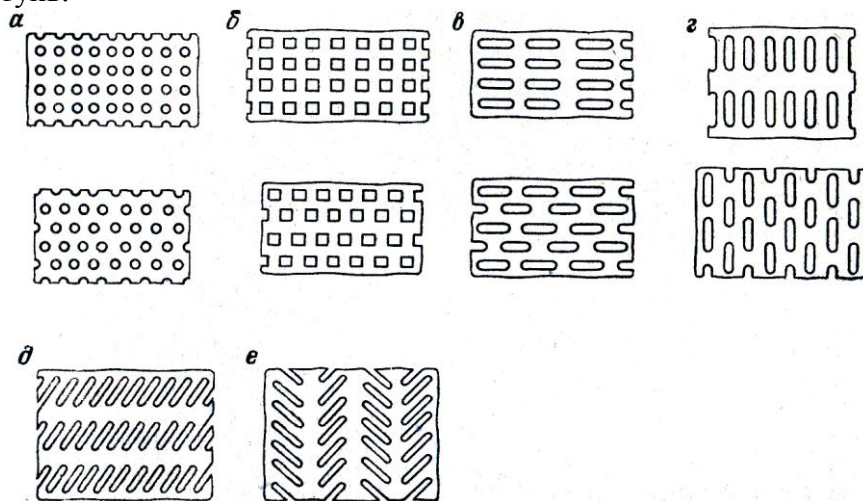
ром отделяются куски крупностью, равной и меньшей дроблённого куска. Поэтому в дробилку поступают только куски, требующие дробления, что значительно снижает расходы на эту операцию.

Различают четыре вида грохочения:

- 1) вспомогательное, в том числе предварительное, - перед дроблением и контрольное – после дробления;
- 2) подготовительное – для разделения материала по крупности с целью самостоятельного обогащения каждого класса крупности;
- 3) самостоятельное (или механическая сортировка), предусматривающее выделение определённого класса крупности в качестве готового продукта;
- 4) обезвоживающее – для удаления из руды основной массы воды после её промывки или для отделения суспензии от продуктов после разделения в тяжёлой суспензии.

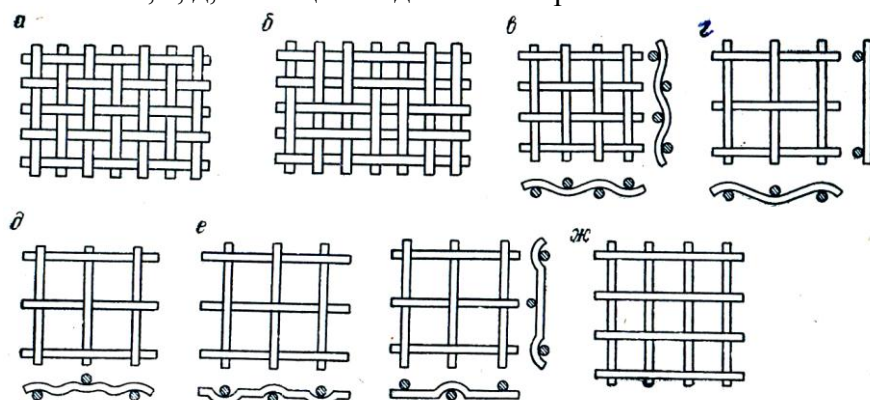
Грохочение производится в аппаратах – грохотах, в которых руда проходит через одно или несколько просеивающих решёток. Продукт, прошедший через отверстия решёток, называется подрешётным, оставшийся на решётке – надрешётным.

В зависимости от типа грохота меняется форма просеивающей поверхности (рис.3.9 и 3.10), которая может быть представлена наборными металлическими стержнями различного сечения. Материалом для изготовления решёт служат различные виды сталей, литая резина, чугун, бронза и латунь.



**Рис.3.9. Виды перфорированных решёт:**

а – с круглыми отверстиями; б – с квадратными отверстиями;  
в, г, д, е – с щелевидными отверстиями



**Рис.3.10. Виды сеток:**

а и б – тканые; в, г, д – сборные; г – сборные штампованные; ж – сварные

Рассмотрим некоторые типы грохотов, применяемых в промышленности. Неподвижные колосниковые грохоты – устройства для грохочений крупнокусковой руды – представляют собой наклонные решётки, собранные из колосников, со щелью шириной не менее 50

мм. Угол наклона колосникового грохота составляет  $45 - 50^\circ$  для сухих руд и  $50 - 60^\circ$  – для влажных.

Инерционные наклонные грохоты (рис. 3.11 (а) и 3.11 (б) имеют круговую или прямоугольную траекторию колебания решета; угол наклона решета –  $15 - 26^\circ$ . Материал по его поверхности перемещается под действием направленной вдоль сита слагающей силы тяжести и инерции. Инерционность грохоту придают установленный на нём вибратор и пружины опор или подвески. Материал может разделяться на два или три класса, в зависимости от того, сколько сит установлено на грохоте.

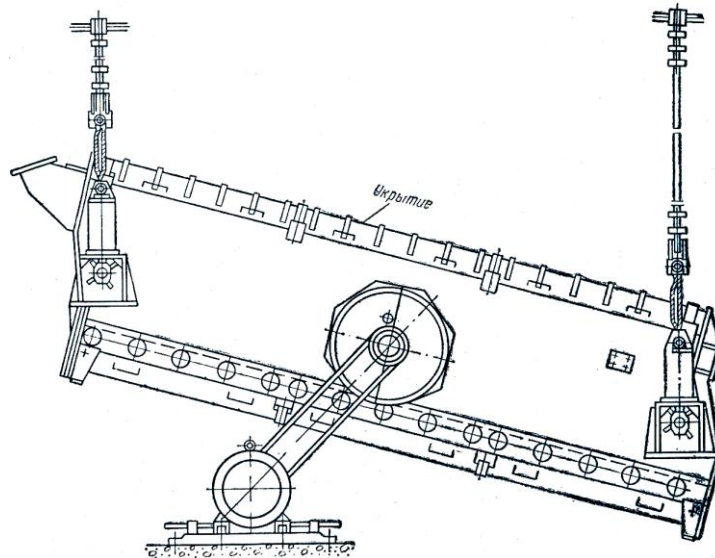


Рис. 3.11 (а). Схема инерционного подвешного наклонного грохота

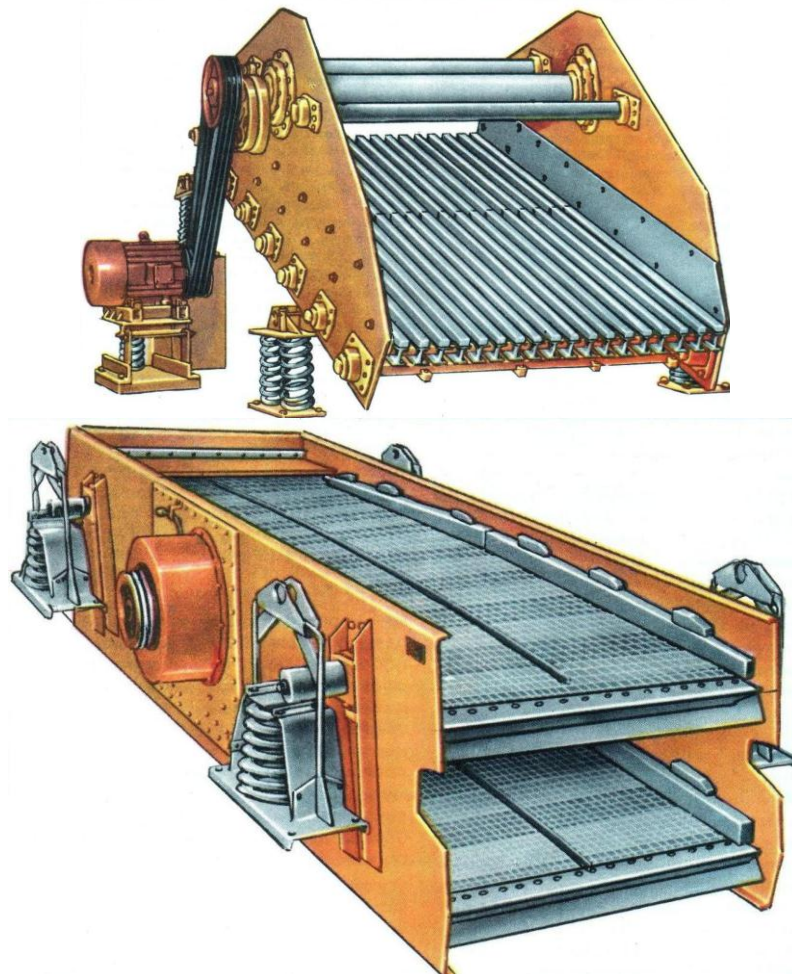


Рис.3.11 (б). Инерционные грохота (внешний вид)

Гиравционные наклонные грохоты (рис. 3.12) представляют собой полувибрационные аппараты с эксцентриковым приводом с двумя ситами. В отличие от инерционных у гиравционных грохотов амплитуда вибрации корпуса фиксирована и составляет 4 мм. Возникающие при круговых возвратно-поступательных движениях центробежные силы инерции компенсируются специальными дебалансными грузами, установленными на дисках вибратора.

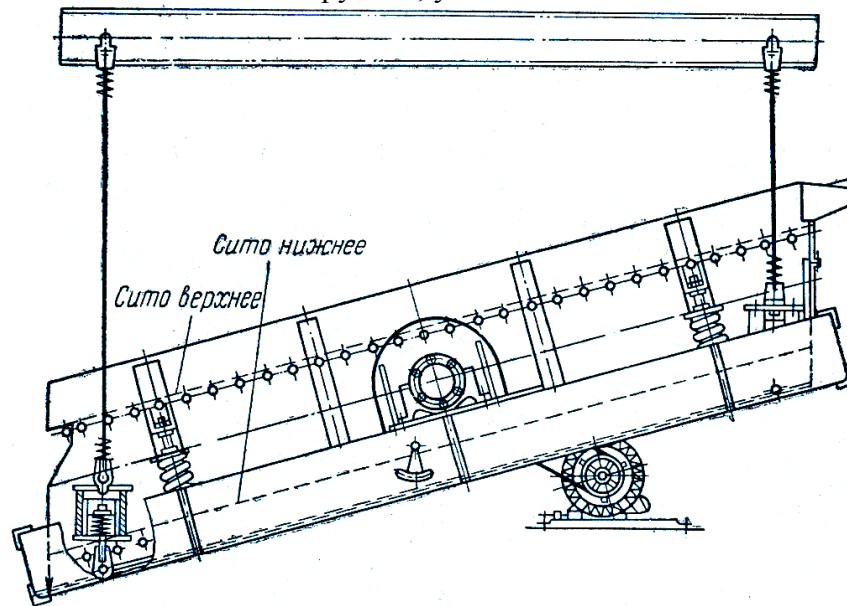


Рис. 3.12. Гиравционный грохот

### 3.3. Схемы дробления

На современных гидрометаллургических урановых заводах и цехах кучного выщелачивания урана дробление руды обычно производится в две или три стадии (рис.3.13).

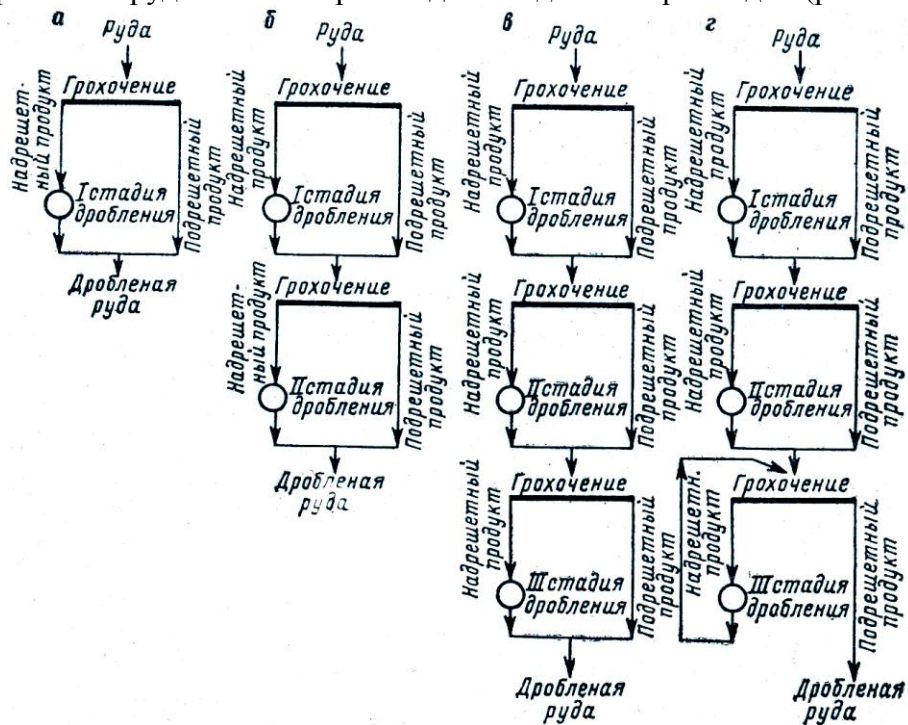


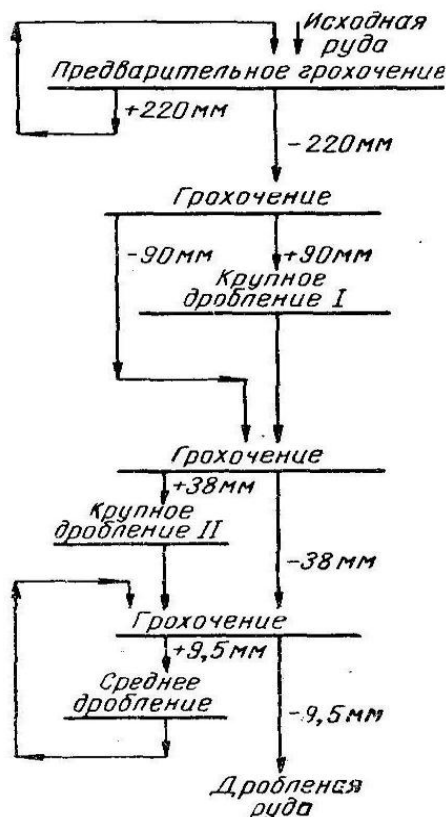
Рис.3.13. Схемы дробления:

а – дробление в одну стадию; б – дробление в две стадии; в – дробление в три стадии с открытым циклом во всех стадиях; г – дробление в три стадии с замкнутым циклом в третьей стадии

Если руда, поступающая в I стадию (крупное дробление), содержит более 25% готового продукта, перед ней предусматривается предварительное грохочение. Далее перед каждой последующей стадией дробления предварительное грохочение обязательно.

После стадии мелкого дробления рекомендуется устанавливать контрольное грохочение с заворотом надрешётного продукта обратно в дробилку.

На рис.3.14. приведена технологическая схема крупного и среднего дробления на урановом заводе в Эльдorado (Канада).



**Рис.3.14. Технологическая схема крупного и среднего дробления урановой руды на 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 щёковую дробилку с размером щеки 114 мм. Нижний продукт (-90 мм) вместе с дроблённым материалом из щёковой дробилки направляется в бункер для крупнодробленой руды и далее на виброгрохот с отверстиями 38 мм. Верхний продукт виброгрохота (+38 мм) дробится на щёковой дробилке с размером щеки 64 мм; нижний продукт (-38 мм) и дробленый материал из щёковой дробилки поступает на грохочение (размер отверстий сита 9,5 мм). После грохочения верхний продукт (+9,5 мм) дробится на конусной дробилки с размером щели 12,7 мм и вновь направляется на грохочение; нижний продукт (-9,5 мм) транспортируется в бункер для дроблённой руды.

### 3.4. Измельчение урановых руд

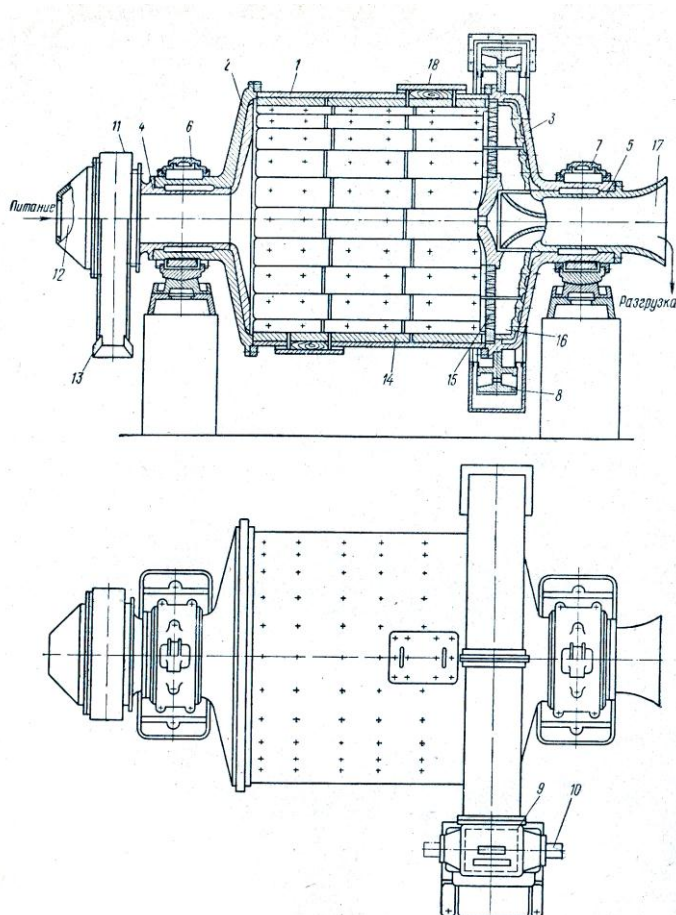
Дроблённая до определённого класса урановая руда поступает на кучное выщелачивание, но не может подвергаться обогащению и (или) агитационному выщелачиванию. Поэтому после дробления руду измельчают до крупности, пригодной для проведения тех или иных операций обогащения или выщелачивания. Измельчение отличается от дробления. На опера-

ции измельчения происходит обнажение урановых минералов. 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. Энергетические затраты на измельчение очень велики и составляют 70-80% всех затрат на дробление и измельчение.

Руда измельчается под действием удара и истирания. Современные измельчительные машины – мельницы – представляют собой вращающиеся пустотелые цилиндры (барабаны), в которых помещается измельчаемый продукт и мелющие тела: металлические шары, стержни или крупные твёрдые куски руды (галя). Измельчение может происходить также при ударах кусков руды друг о друга и о специальные лопатки на внутренней поверхности барабана в мельницах самоизмельчения. Измельчение может производиться в присутствии воды (мокрое) и без неё (сухое).

Для измельчения применяются шаровые и стержневые мельницы, мельницы мокрого самоизмельчения (ММС), каскадные мельницы.

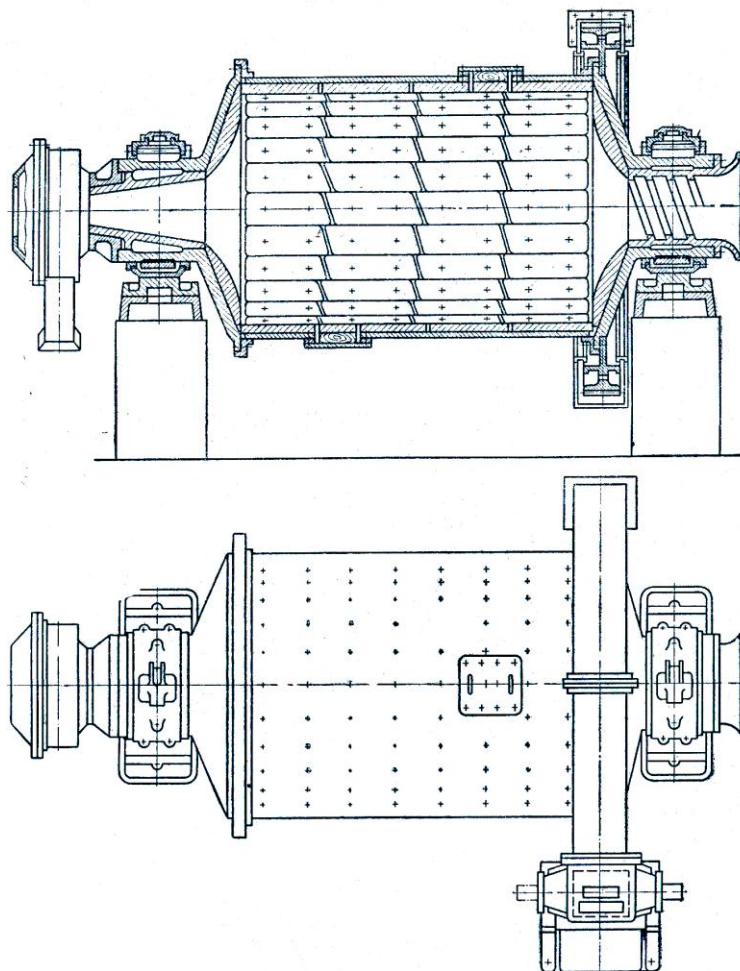
Шаровая мельница (рис. 3.15) состоит из металлического барабана (1) диаметром от 0,9 до 4,5 м и длиной от 0,9 до 6 м, обе стороны которого закрыты торцевыми крышками (2) и (3), изготовленными из стали или сталитового чугуна, с пустотелыми цапфами (4) и (5). С помощью цапф мельница крепится в коренных подшипниках (6) и (7). Изнутри барабан и крышка покрываются съёмными броневыми или резиновыми плитами – футеровкой (14) для предохранения от износа.



**Рис. 3.15. Шаровая мельница с решёткой (МШР) для мокрого измельчения:**

1 – барабан; 2,3 – торцевые крышки; 4,5 – пустотелые цапфы; 6,7 – коренные подшипники; 8 – зубчатый венец; 9 – шестерня; 10 – приводной вал; 11 – комбинированный питатель; 12 – центральное отверстие питателя; 13 – козырёк черпака; 14 – футеровочные плиты; 15 – решётка; 16 – лифты; 17 – горловина разгрузочной цапфы; 18 – люк

Руда в мельницу загружается непрерывно питателем. В зависимости от конструкции разгрузочного отверстия шаровые мельницы бывают с разгрузкой через решётку (рис.3.15) и с центральной разгрузкой (рис.3.16), для которой характерен более высокий уровень пульпы, меньшая скорость движения и более тонкий слив. Горловина разгрузочной цапфы имеет спираль, возвращающую в рабочее пространство мельницы случайно попавшие в полость цапфы шары.



**Рис. 3.16. Шаровая мельница с центральной разгрузкой (МШЦ) для мокрого измельчения**

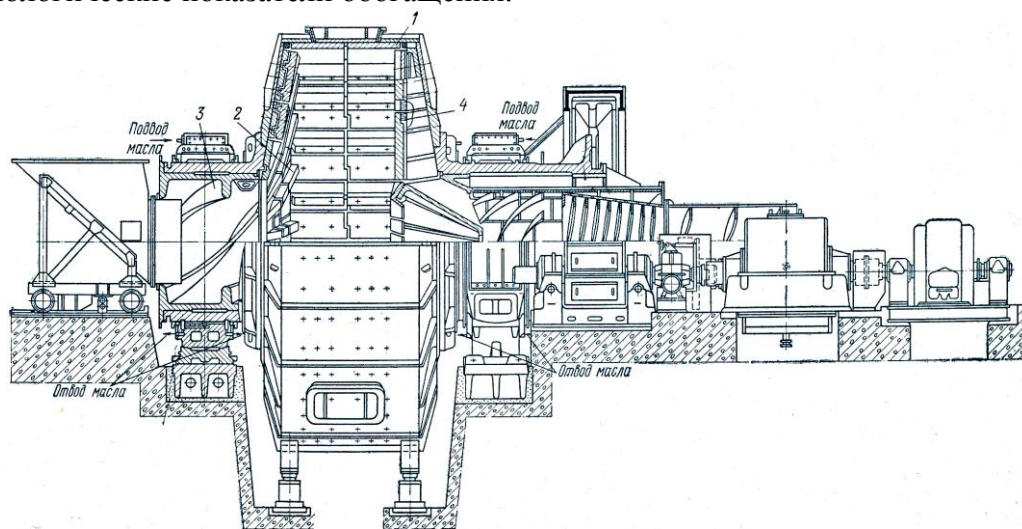
Стержневые мельницы отличаются от шаровых с центральной разгрузкой увеличенным диаметром загрузочной и разгрузочной горловин. Эти мельницы имеют большую производительность. Мелющими телами являются металлические стержни диаметром 40-126 мм, длиной на 25 - 30 мм короче внутренней длины барабана. Измельчение стержнями происходит в основном в результате раздавливания. Свободный полёт стержней не допускается, они только перекатываются и потому скорость вращения барабана примерно а 25% ниже скорости вращения шаровых мельниц.

Стержневые мельницы применяются в I стадии измельчения для получения в измельчённом продукте не более 30% класса – 0,074 мм. При этом измельчённый продукт имеет относительно ровную гранулометрическую характеристику. Стержни, раздвинутые кусками руды, как бы выполняют роль колосников грохота: мелкие частицы проходят через щели, а крупные – измельчаются. Поэтому в готовом продукте преобладают зёрна средних классов.

Мельницы самоизмельчения предназначены для измельчения рядовой неклассифицированной руды крупностью до 350 мм в сухом виде (мельница типа «Аэрофолл») и в мокром виде (мельница типа «Каскад»). Иногда для повышения эффективности измельчения в мельницу добавляют до 7% по массе металлических шаров.

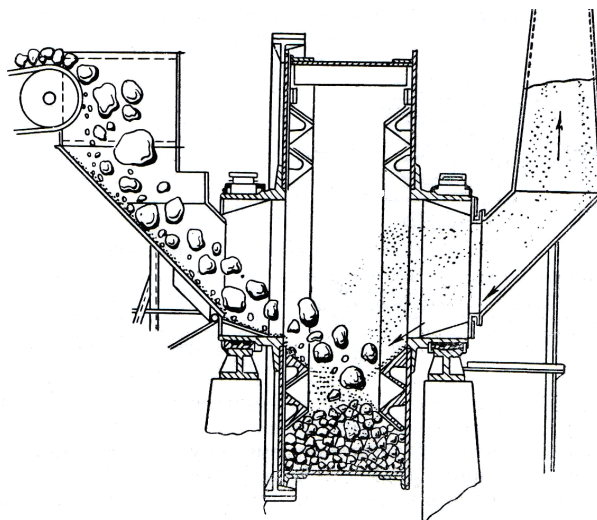
Мельницы первичного рудного самоизмельчения позволяют совместить процессы дробления II и III стадий и тонкого измельчения. Например, при измельчении руды крупностью 350 мм в мельницах «Аэрофол» или «Каскад» диаметром 5-7 м в измельчённом продукте содержится 60% зёрен класса – 0,074 мм. При использовании мельниц большего диаметра (9 – 11 м) крупность исходного питания можно увеличить до 600 мм.

Мельницы самоизмельчения (рис.3.16) представляют собой барабан с соотношением диаметра и длины 3:1, футерованный изнутри ребристыми плитами с полочками – лифтерами. Аналогичные лифтеры установлены и на загрузочной крышке. Лифтеры захватывают и поднимают куски руды, сбрасывают их вниз на массу руды, способствуя раскалыванию кусков по плоскостям спайности. Руду в мельницы загружают через подачную горловину со спиралью, возвращающую галю. В мельницах самоизмельчения разрушаются куски руды и освобождаются сростки при минимальном переизмельчении урановых минералов, что повышает технологические показатели обогащения.



**Рис. 3.16. Мельница для мокрого рудного самоизмельчения (каскадная) ММС -70-23:**  
1 – барабан; 2 – лифтеры загрузочной крышки; 3 – спираль подачи руды; 4 – решётки

В каскадных или воздушноударных мельницах типа «Аэрофолл» (рис.3.17) руда самоизмельчается полностью. Каскадная мельница представляет собой барабан большого диаметра, но относительно небольшой длины. Измельчённая руда обычно удаляется воздушным потоком с последующим контролем степени измельчения с помощью воздушного классификатора.



**Рис.3.17. Каскадная мельница типа «Аэрофолл»**

Применение каскадной мельницы как аппарата, объединяющего все операции дробления и измельчения, значительно упрощает аппаратную схему, сокращает капитальные затраты (примерно на 60%) и эксплуатационные расходы (в 2 раза). Кроме того, благодаря со-

кращению расхода стали за счёт уменьшения износа аппаратуры снижается расход кислоты и окислителя на реакцию с железом при выщелачивании урана и повышается степень его извлечения.

К недостаткам каскадных мельниц относится то, что они пригодны лишь для переработки руд оптимальной твёрдости и кусковатости. При измельчении мягких руд получается мало крупных, дробящих кусков, при измельчении слишком твёрдых руд накапливается материал средних классов.

### 3.5. Классификация

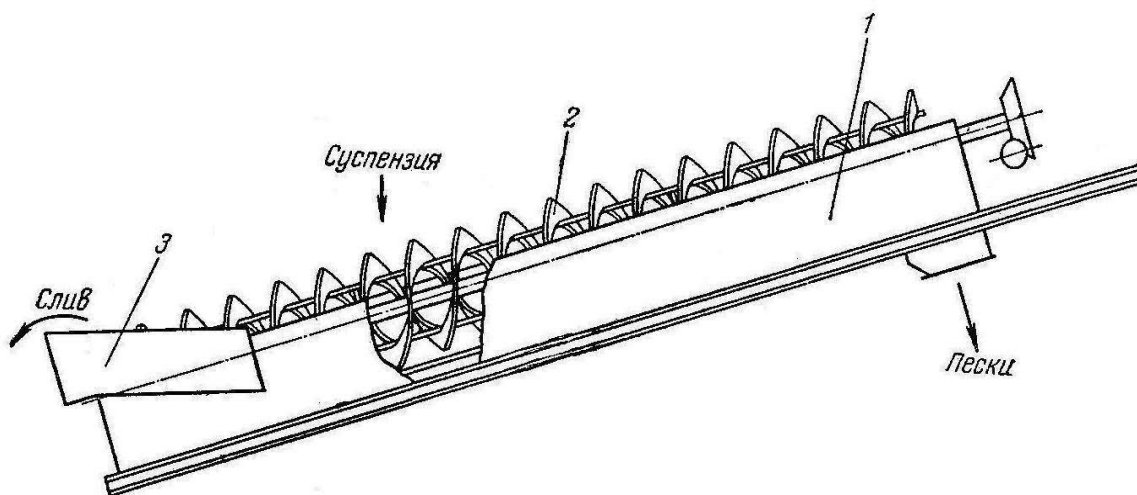
Классификацией называется процесс разделения измельчённой руды на группы зёрен с одинаковой скоростью падения. Если классификация происходит в воде, она называется гидравлической, а в воздушной среде – воздушной.

В цикле измельчения производится контрольная классификация для разделения измельчённой руды на два класса: зёрна, крупность которых выше допустимого предела и зёрна заданной крупности.

На урановых заводах применяются в основном два типа классификаторов: спиральные и гидроциклоны. При этом первый тип классификатора устанавливают в I стадии измельчения, а второй – в II и III стадиях.

Спиральный классификатор представлен на рис.3.18. Принцип работы спиральных классификаторов 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 ёмкости. 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 путём выбора соответствующего наклона корыта, скорости вращения спирали и количества воды, поступающей в классификатор.



**Рис.3.18. Схема спирального классификатора:**

1 – корыто, 2 – спираль, 3 – сливной порог

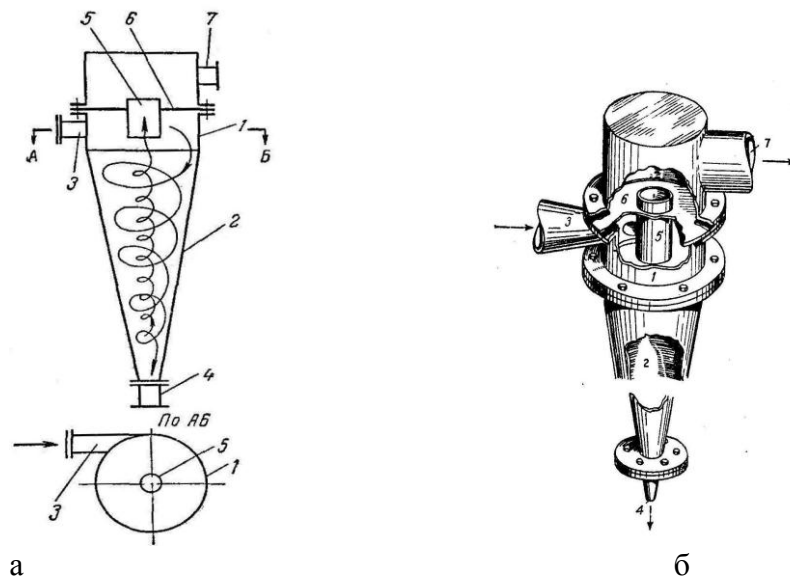
Технические характеристики классификаторов приведены в табл.3.2.

Таблица 3.2

**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
Реечный	700	4500	-	52	192
	1400	7200	-	96	384
	2400	7200	-	278	672
	3600	8500	-	240	960
	5400	8500	-	410	1680

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



в

**Рис.3.19. Гидроциклон:**

а) схема; б) общий вид; в) батарея гидроциклонов (вид сверху).

1 – цилиндрическая часть корпуса; 2 – коническое днище; 3 – штуцер для подачи суспензии; 4 – штуцер для вывода тяжёлой фракции; 5 – патрубков; 6 – перегородка; 7 – штуцер для вывода лёгкой фракции.

Принцип действия, конструкция и схема гидроциклона представлены на рис. 3.19. В гидроциклонах разделение минеральных зёрен по крупности и по плотности достигается за

счёт центробежных сил. Корпус гидроциклона состоит из верхней короткой цилиндрической части (1) и удлинённого конического днища (2). Пульпа подаётся тангенциально через штуцер (3) в цилиндрическую часть (1) корпуса и приобретает интенсивное вращательное движение. Под действием центробежных сил крупные частицы руды (а при разделении пульпы по плотности – наиболее тяжёлые 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 сгущённой суспензии. Наиболее мелкие частицы (лёгкие минералы) движутся во внутреннем спиральном потоке вверх вдоль оси аппарата и удаляются через патрубок (5), укрепленный на перегородке (6), и далее через патрубок (7).

Пульпа в гидроциклон подаётся под давлением, производительность гидроциклонов очень велика при сравнительно небольших габаритах. Так, в гидроциклоне диаметром 300 мм можно переработать до 20 – 30 м<sup>3</sup>/ч пульпы; спиральный классификатор такой же производительности имеет размеры 2000x7000 мм.

Гидроциклоны отличаются друг от друга геометрическими размерами (диаметром от 50 до 1000 мм) и углом конусности, способом подачи питания (по прямой насадке круглого или прямоугольного сечения или пор изогнутому в виде витка спирали входному патрубку прямоугольного сечения), способом удаления слива (через сливной патрубок непосредственно или соединённый со сливной трубой).

В последнее время получили распространение трёхпродуктовые гидроциклоны с двумя концентрически установленными сливными патрубками. При этом из внутреннего патрубка удаляется более тонкий слив, а из внешнего – более грубый, количество которого можно регулировать специальным краном. Внутри гидроциклоны футеруются плитами из легированного чугуна, каменным литьём или резиной. Иногда для повышения эффективности классификации применяют несколько гидроциклонов, установленных последовательно – батарейные гидроциклоны.

На технологические показатели работы гидроциклонов влияют свойства классифицируемой пульпы (содержание твёрдого и его гранулометрический и вещественный составы), а также форма, геометрические размеры и конструктивные особенности аппарата.

При этом основным конструктивным параметром является отношение  $\Delta/d$  – диаметра песковой насадки к диаметру сливного патрубка. Все другие факторы имеют второстепенное значение. С увеличением отношения  $\Delta/d$  увеличивается выход песков, снижается их крупность и содержание в них твёрдого. Соответственно уменьшается выход слива и его крупность. При оптимальном значении  $\Delta/d$  эффективность классификации максимальна. Обычно эта величина равна 1 и более.

Изменение отношения  $\Delta/d$  за счёт размера песковой насадки практически не меняет производительности гидроциклона, а при изменении диаметра сливного патрубка производительность аппарата изменяется прямо пропорционально изменению диаметра.

Наблюдение за работой гидроциклона сводится к поддержанию заданного давления пульпы на входе, зонтообразной разгрузки песков, оптимальной циркулирующей нагрузки и нормальной работы питающего насоса. При этом оптимальная циркулирующая нагрузка гидроциклонов, работающих в замкнутом цикле с шаровыми мельницами, создаётся путём подбора песковых насадок соответствующего диаметра. Тонкий слив получается при циркулирующей нагрузке 600-800% и при последовательной установке нескольких гидроциклонов.

Гидроциклоны практически не требуют ухода. Если в них поступает пульпа, постоянная по объёму, крупности и плотности, то регулирования не требуется, а необходима только своевременная замена износившихся деталей. Изменение количества и качества исходной пульпы требует смены песковых насадок. Однако если из гидроциклона выделяется слишком грубый слив и плотные пески, диаметр песковой насадки увеличивают, и наоборот. Уменьшение диаметра песковой насадки требуется и для повышения крупности слива.

### 3.6. Схемы измельчения

Измельчением руды в мельницах с последующей классификацией её в спиральных классификаторах или гидроциклонах получают пульпу, пригодную для последующего обогащения или выщелачивания урана. Технологическая схема измельчения, то есть набор измельчительного и классифицирующего оборудования и сопряжение их друг с другом зависит от требуемой тонины помола и производительности гидрометаллургического завода. Наиболее распространённые схемы измельчения приведены на рис. 3.20.

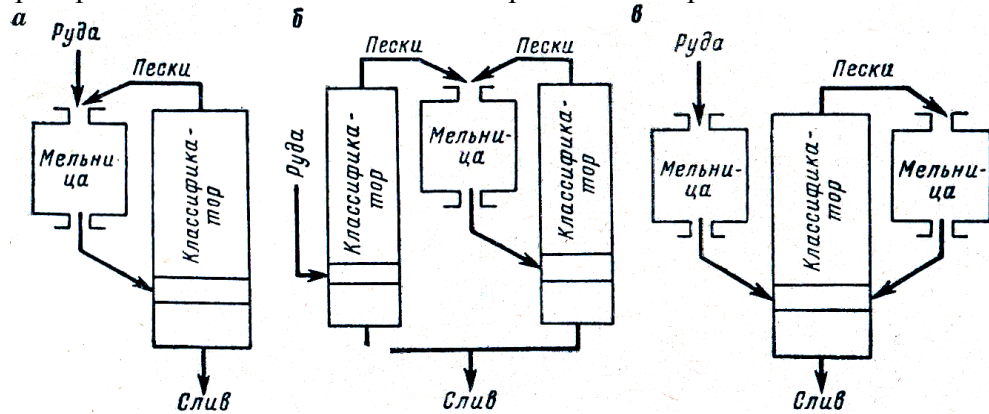


Рис.3.20. Схемы измельчения

Одностадийное измельчение (рис.3.20,а) применяют на небольших по производительности заводах, а также при измельчении мелкой руды и на больших заводах при среднем по крупности измельчении.

Если на измельчение поступает мелкая руда (не крупнее 6 мм) и в ней содержится много шламов, то применяют одностадийное измельчение с предварительной классификацией (рис.3.20, б).

Двухстадийное измельчение с открытым циклом в I стадии применяется при крупном питании мельницы рудой. В I стадии обычно устанавливают стержневую мельницу, во II стадии – шаровую, чаще с центральной разгрузкой (рис.3.20, в). Шаровые мельницы с центральной разгрузкой применяют также для доизмельчения промежуточных продуктов. Для получения более тонкого слива вводится контрольная классификация в гидроциклонах. В мельницах самоизмельчения исходное питание подают с предварительным разделением дроблённой руды на два или три класса и порционной подачей их в мельницы после шихтовки (рис.3.21, а) и рядовую неклассифицированную руду с последующим возвращением крупной фракции после классификации измельчённого продукта (рис. 3.21, б).

В итоге можно отметить, что требуемая степень измельчения зависит как от характера руды, так и от дальнейшей схемы её дробления и измельчения. Во всех случаях решение о выборе схемы зависит от экономических показателей.

Обычно затраты на измельчение составляют не менее 10% стоимости конечного продукта. При нижнем пределе содержания урана в руде, равном, например 0,08%, себестоимость конечной продукции будет определяться главным образом затратами на дробление и измельчение. Интересный пример в этом отношении представляет руда месторождения Витватерсранд (ЮАР). Переработка этой руды, содержащей всего 0,02% урана, рентабельна, так как затраты на дробление и измельчение относят на себестоимость попутно извлекаемого из неё золота.

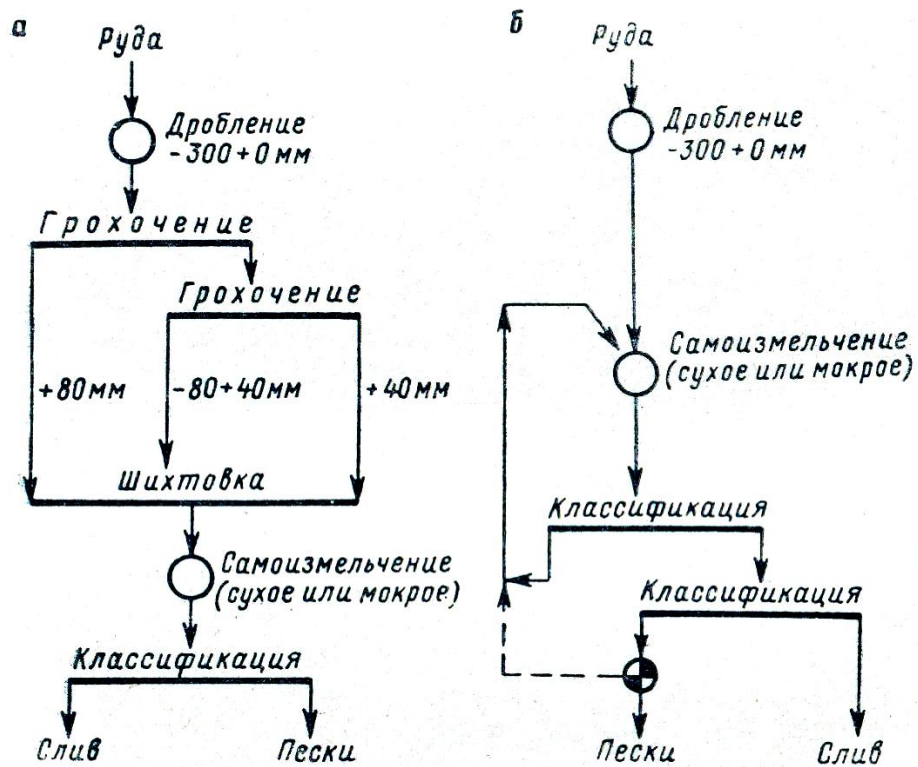


Рис.3.21. Схемы подготовки руды к измельчению:

а – с предварительной классификацией; б – с подачей в мельницу неклассифицированной руды

В качестве примера на рис. 3.22 приведена схема измельчения урановой руды на заводе Эльдorado (Канада).

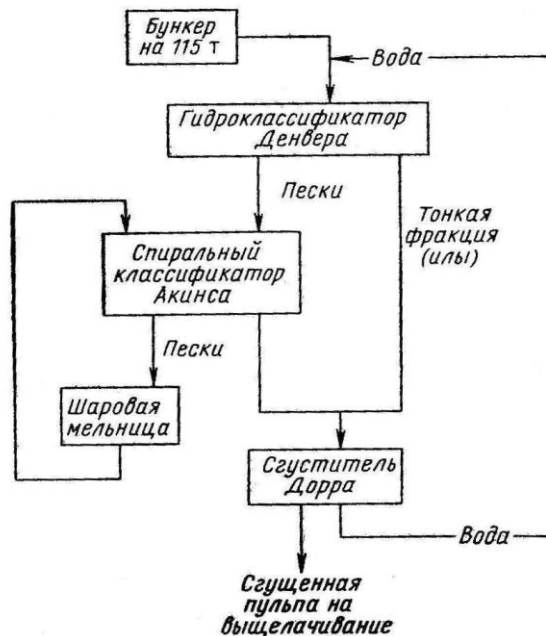


Рис.3.22. Схема измельчения урановой руды на заводе Эльдorado

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. Например, на урановом заводе Арли (Нигер, Африка)

успешно применяют мельницы сухого самоизмельчения руды от 30 до 0,8 мм. Мельницы работают в замкнутом цикле с грохотами или классификаторами.

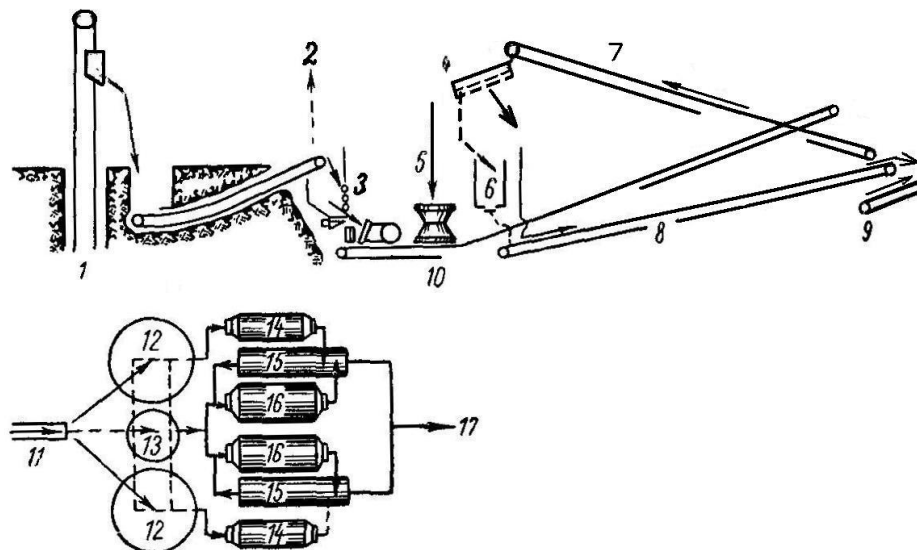
На некоторых урановых заводах шаровые мельницы заменяют на рудногалечные. Рудногалечные мельницы и мельницы сухого самоизмельчения рассчитаны на бесшаровой помол с использованием кусков руды размером от -75 до +31 мм. Руда, питающая мельницу, имеет размеры зерна 8 мм.

Бесшаровой помол, внедрённый на всех действующих заводах Канады, Австралии и ЮАР, является основным усовершенствованием процесса подготовки урановой руды перед обогащением или выщелачиванием.

Перспективным является также рудное самоизмельчение с предварительным одностадийным первичным дроблением. Преимущество этой схемы состоит в исключении нескольких операций, таких как среднее и мелкое дробление, обеих стадий измельчения, конвейерного транспорта и системы пылеулавливания. Примером может служить американский завод «Юта констракшн энд майнинг», на котором исключены стадии дробления и связанные с ними транспортные операции. На канадском урановом заводе «Галф минералз» также исключены стадии дробления и руду со склада направляют непосредственно в мельницу самоизмельчения диаметром 6 м. На американском заводе «Юта интернейшнл» руда из бункера (без дробления) лотковым питателем подаётся в мельницу «Аэрофолл» диаметром 5,4 м, длиной 1,8 м с производительностью 200 т/ч. Пульпа после мокрого измельчения перекачивается на грохоты, верхний продукт которых возвращается в мельницу.

При недостаточном количестве крупных кусков руды в мельницы дополнительно загружают стальные шары. Даже в этом случае процесс измельчения значительно упрощается и удешевляется, поскольку мельница заменяет щековые дробилки второй стадии и стержневую и шаровую мельницы. Такой цикл измельчения принят на канадском заводе «Рэббит Лейк».

Определённый интерес представляет совмещение процессов самоизмельчения и выщелачивания. На одном из урановых заводов США (рис.3.23) 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.



**Рис.3.23. Схема рудоподготовки с использованием частичного самоизмельчения:**

1- копер шахты; 2 – пустая порода; 3 – щековая дробилка; 4 – грохот; 5 – конусная дробилка; 6 – бункер для гальки; 7 – транспортёры; 8 – питание мельниц (13 мм); 9 – перегрузочное помещение; 10 – дробильное отделение; 11 – трёхдневный запас руды; 12 – бункер стержневой мельницы; 13 – галечный бункер; 14 – стержневая мельница; 15 – классифика-

тор; 16 – галечная мельница; 17 – измельчённая руда (55% класса – 0,074 мм) на выщелачивание

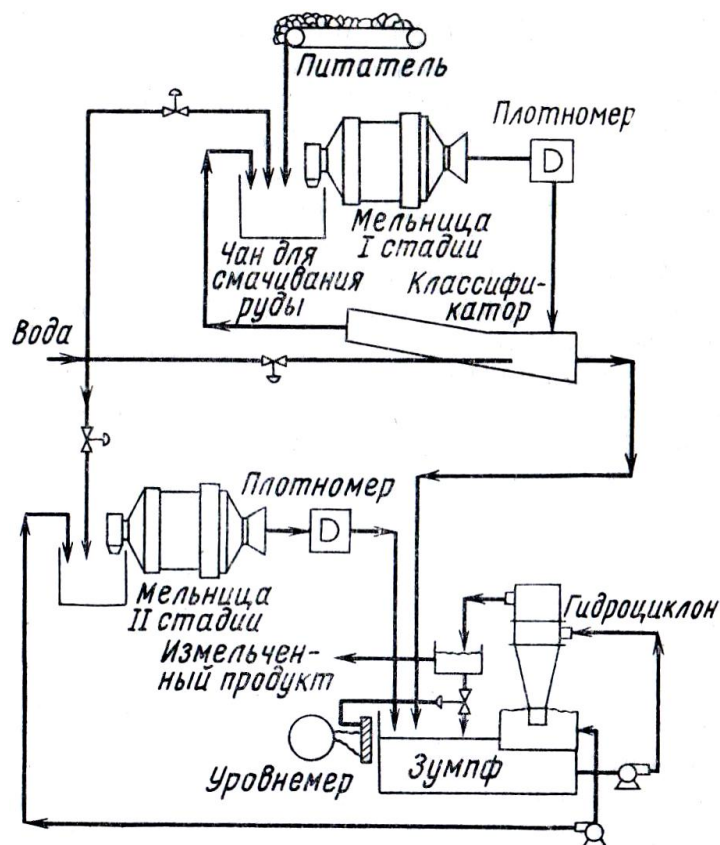


Рис.3.24. Схема установки плотномеров и уровнемеров для контроля цикла измельчения

Американской фирмой «Кей – Рей» был разработан ряд новых изотопных уровнемеров и плотномеров для измерения плотности и уровня пульпы в шаровых мельницах. На рис. 3.24 приведена схема установки плотномеров и уровнемеров для контроля цикла измельчения.

## ГЛАВА IV. Обогащение урановых руд

### 4.1. Радиометрическое обогащение

Радиометрическое обогащение имеет наибольшее практическое значение применительно к урановым рудам. 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  $\gamma$  – излучения кусков руды и последующем автоматизированном разделении рудной массы на продукты с кондиционным и отвальным содержанием урана. Для успешного применения 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 обогащённого 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 распределёнными 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. 4.1.

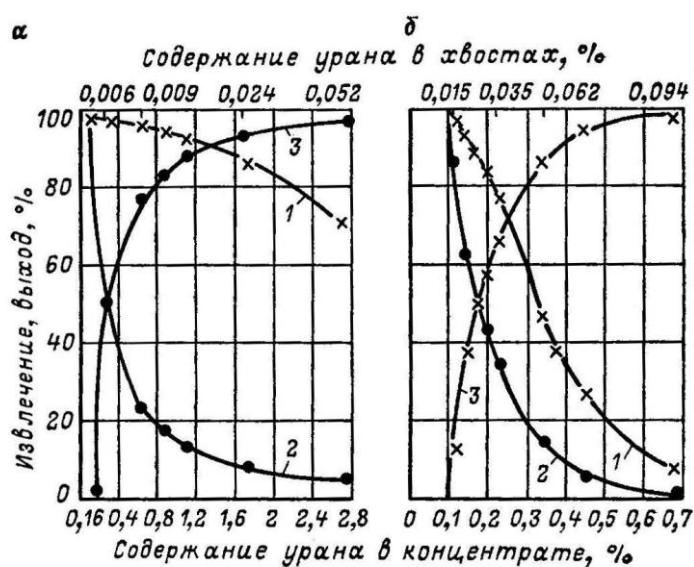
Таблица 4.1

**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. 4.1 (а), а показаны кривые обогатимости, построенные по суммарной характеристике кусковой контрастности, а на рис.4.1 (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).



**Рис. 4.1. Кривые обогатимости урановой руды по кусковой (а) и порционной (б) контрастности:**

1 – извлечение урана в концентрат; 2 – выход концентрата; 3 – выход хвостов

Возможны различные режимы радиометрического обогащения. Наиболее эффективен покусковой метод. Однако для сильноконтрастной 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 руды кусков руды 50 - 70 мм достигаются наилучшие показатели сортировки. Мелкая фракция, не подвергаемая радиометрической сепарации, в зависимости от её характеристики направляется на обогащение другими методами или объединяется с соответствующими продуктами радиометрической сортировки и идёт на гидрометаллургический завод.

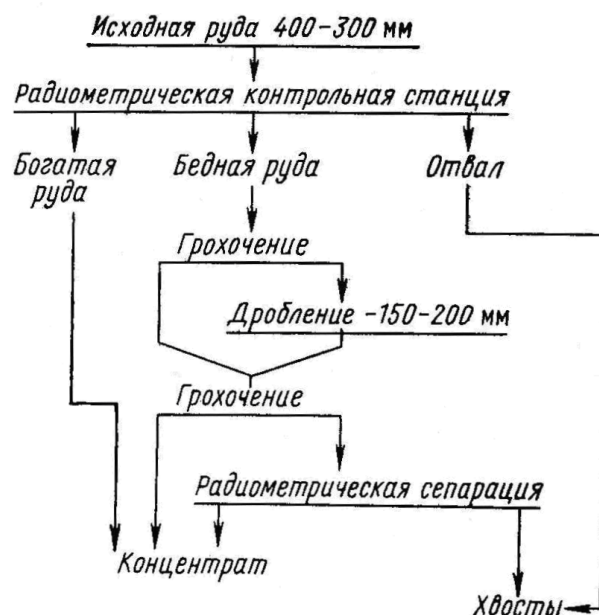
В зависимости от вещественного состава руды, от расположения рудника по отношению к гидрометаллургическим заводам и других условий радиометрическое обогащение может применяться как самостоятельный процесс или как часть схемы, включающей другие процессы обогащения.

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

Впервые в промышленности метод радиометрического обогащения был освоен в 1947 году на руднике «Порт Радиуми» (Канада). С помощью авторадиметрического сепаратора удалось весьма эффективно провести предварительное обогащение урановой руды.

Стандартная технологическая схема радиометрического обогащения урановой руды приведена на рис.4.2.

По этой схеме вся добытая руда поступает на РКС, где осуществляется её учёт, выявление и удаление в хвосты основной массы пустой 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.



**Рис. 4.2. Схема радиометрического обогащения урановой руды**

Существенное различие в размерах кусков в сортируемом классе может неблагоприятно влиять на процесс радиометрической сепарации, приводить к нарушению принципа разделения по относительному содержанию урана и к ухудшению технологических показателей. Это отрицательное влияние ограничивается применением грохочения на сравнительно

узкие классы по крупности при модуле шкалы грохочения 1,5-2,0 или использованием сепараторов, производящих сортировку с учётом массы кусков.

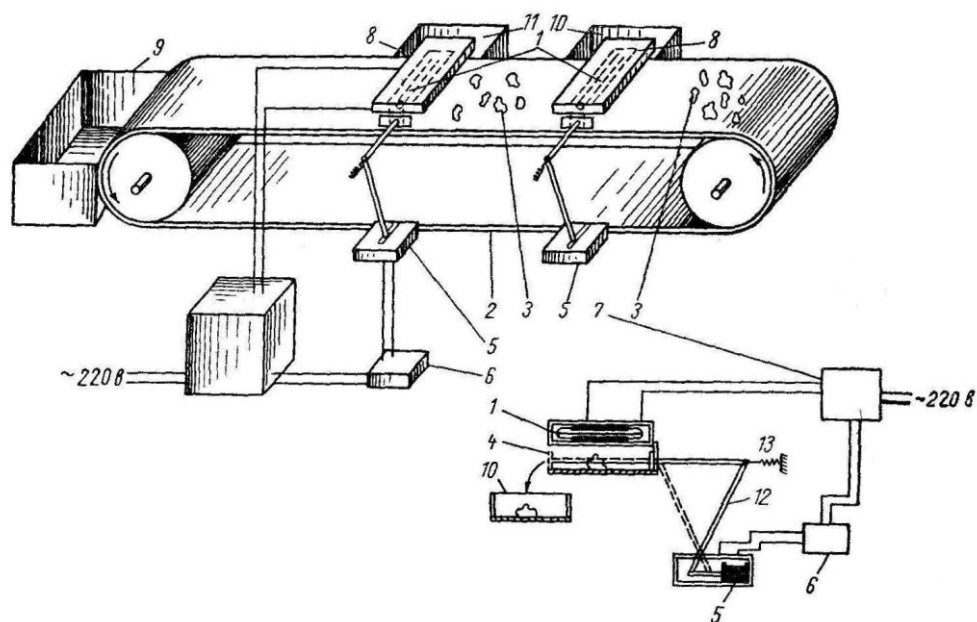
Обязательным элементом технологических схем радиометрического обогащения является операция промывки или обдирки классов перед их подачей на сепараторы, что часто позволяет в 1,5 – 2,0 раза повысить выход отвальных хвостов.

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

В зависимости от требуемой чувствительности в датчиках (регистрирующих устройствах) применяются газонаполненные или сцинтилляционные счётчики. Используются также радиометры, работающие по принципу измерения скорости счёта, и радиометры прямого счёта импульсов. Продолжительность измерения  $\gamma$  – 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 доньшек различной конструкции. Перемещающимися механизмами служат ленточные транспортёры или ковши.

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

Сепаратор представляет собой ленточный транспортёр, на который подаётся руда с помощью вибрлотка, работающего от электромагнитного вибратора. В датчике используются сцинтилляционные счётчики  $\gamma$  –излучения. На рис.4.3 показаны основные конструктивные узлы сепаратора.



**Рис. 4.3. Основные конструктивные узлы сепаратора:**

1 - сцинтилляционные счётчики  $\gamma$  –излучения (трубки Гейгера); 2 – транспортёр; 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 (бедной) руды; 12 – рычаг; 13 – пружина

Куски исходной руды (3) движутся на транспортёре (2) и проходят под счётчиками (1), установленных в коробках (8). В коробках имеются отверстия, обращённые к руде. Счётчики специальным проводом соединены с источником энергии и усилительной системой (7), которая, в свою очередь, соединена с реле (6). Реле присоединено к электромагнитному устройству (5), которое движет рычаг (12). Один конец рычага несёт толкатель (4), распо-

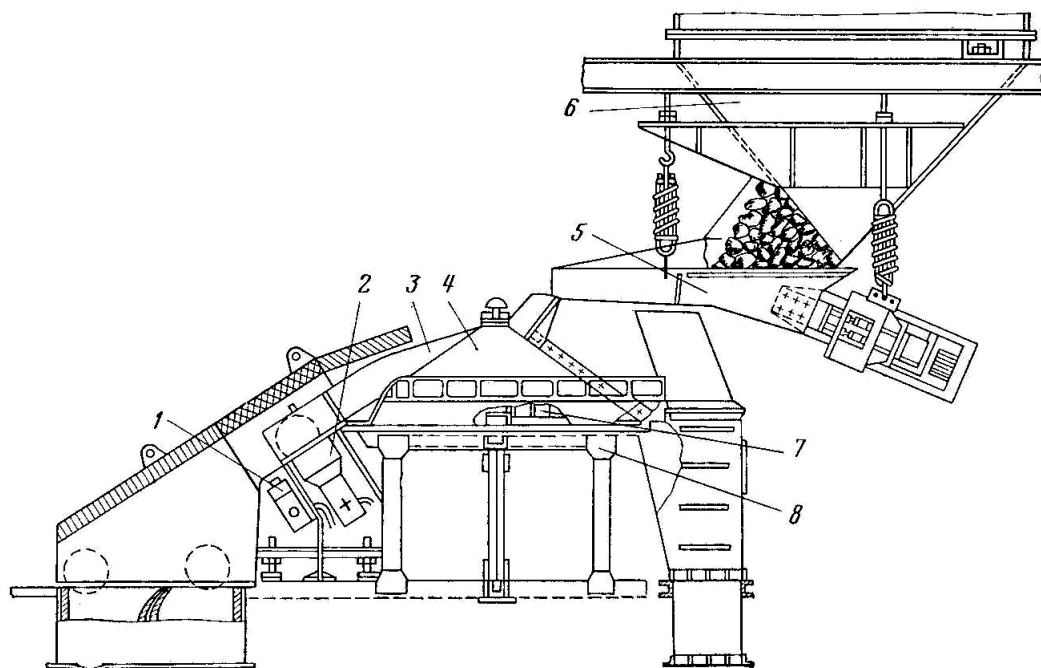
женный поперёк ленты конвейера. Толкатель сбрасывает радиоактивный кусок руды с ленты всякий раз, когда импульсы  $\gamma$ -излучения, регистрируемые счётчиками, возбуждают механизм. На рис. 4.3 показаны два сбрасывающих устройства на одном конвейере. Это позволяет разделять продукт на богатую и бедную (низкосортную) руду, что соответствует схеме на рис. 4.2. Пружина (13) возвращает рычаг (12), как только кусок радиоактивной руды сброшен с ленты конвейера.

На рис. 4.4 представлена схема радиометрического сепаратора «Гранат» (Россия) для переработки руды крупностью  $-200 + 50$  мм с производительностью 40-100 т/ч и крупности  $-50 + 25$  мм с производительностью 10-15 т/ч. На классах  $-25 + 10$  мм и менее, в зависимости от принятого режима сортировки, производительность равна 2-5 т/ч.

На радиометрическом сепараторе «Гранат» руда из промежуточного бункера подаётся 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. Сигналы от датчиков оцениваются, и, если результирующий сигнал превышает порог настройки радиометра, срабатывает разделяющее устройство, которое и распределяет куски руды на продукты сортировки.

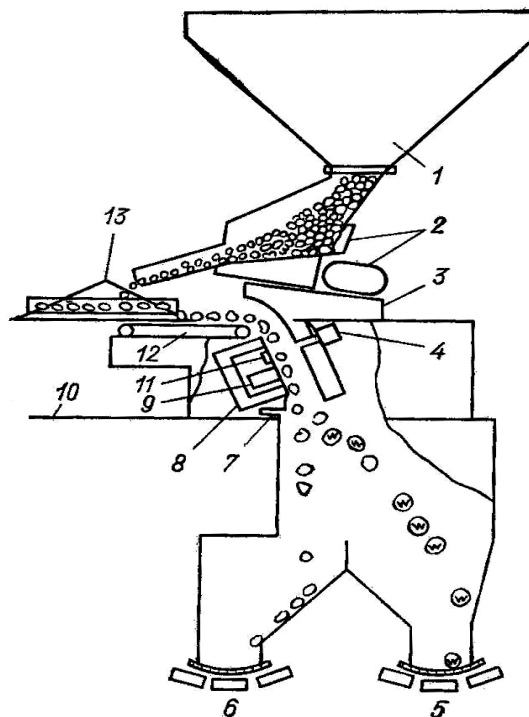
Узел измерения состоит из двух датчиков, расположенных под углом  $90^{\circ}$  друг к другу. От внешних излучений они защищены свинцовым экраном, а от механического повреждения движущимися кусками руды – стальными пластинами, образующими направляющий поток.



**Рис. 4.4. Схема радиометрического сепаратора «Гранат»:**

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

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



**Рис.4.5. 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 – транспортёр; 13 – конический питатель

На рис. 4.5 представлена схема сепаратора системы Келли и Хантера, установленного на заводе в Биверлодже (Канада). Сепаратор сортирует руду крупностью + 7,5 мм. Принцип его действия сводится к следующему. Из бункера (1) руда вибрационным питателем (2) подаётся 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 транспортёр (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 транспортёра, кусок руды проходит между неоновой лампой и фотоэлектрическим элементом, которые в комплексе действуют как измеритель времени прохождения куска. Устройство определяет размеры куска путём измерения времени его прохождения.

При падении с транспортёра кусок руды проходит перед датчиком радиометра (9), который настроен на определённый 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 (5).

Сепаратор обеспечивает высокую производительность (15-25 т/ч) и точное разделение по заданной концентрации. Одновременно с пустой породой сепаратор отделяет такие нерадиоактивные предметы, как куски дерева, обломки железа и т.п. Выход хвостов со средним содержанием 0,025% урана составляет 50-60% сортируемых классов. В отвал направляется 17% по массе руды; 2% урана теряется с хвостами.

На руднике Буа-Нуар (Франция) обогащение начинается сортировкой руды на РКС. Руда из скипа разгружается в различные бункера в зависимости от содержания урана. Прибор, измеряющий радиоактивность руды, соединён также с автоматическими весами, кото-

рые вычисляют содержание урана и суммируют массу руды. После сортировки исходной руды, содержащей 0,2% урана, получают следующие продукты: богатая руда (более 1% урана); средняя руда (0,25% урана) и отвальные хвосты (менее 0,02% урана). Среднюю руду направляют на радиометрическое обогащение. Для этого её 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%.

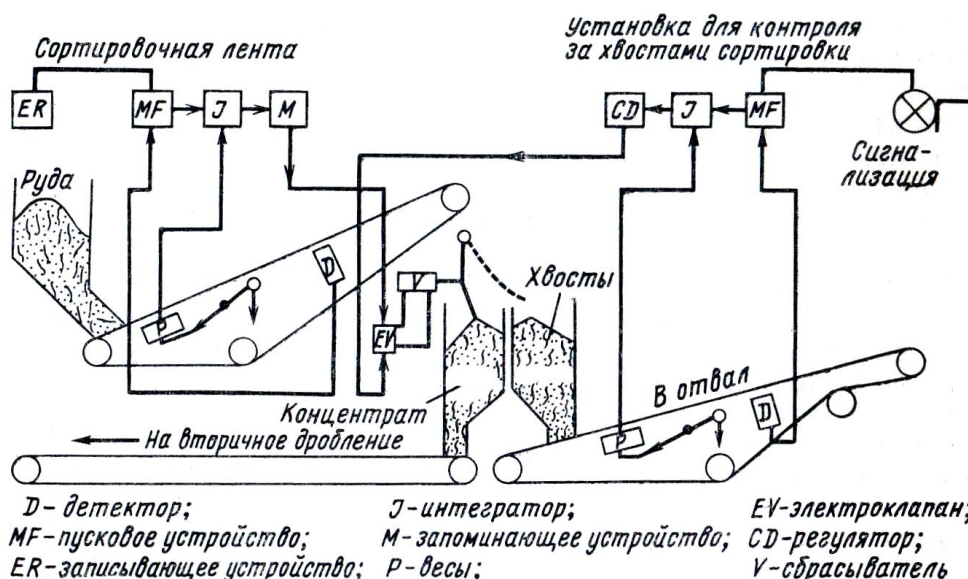
Радиометрическое обогащение рентабельно для некоторых комплексных руд, в частности для обогащения руд месторождения Витватрланд (Южная Африка), содержащих уран и золото. Радиометрическому обогащению подвергается класс + 50 мм, в результате получают отвальные хвосты и концентрат, обогащённый по обоим металлам (табл. 4.2).

Таблица 4.2

**Показатели радиометрического обогащения золото - урановых руд месторождения Витватрланд (Южная Африка)**

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

На заводе в Бессине (Франция) для непрерывного радиометрического обогащения бедной урановой руды крупностью +50 мм используют ленточные машины (рис.4.6). Благодаря радиометрической сепарации в хвосты удаляется около 40 000 т/год пустой породы с содержанием урана менее 0,01%. Выход хвостов превышает 10%. Производительность машин составляет 50 т руды/ч.



**Рис.4.6. Схема радиометрической ленточной машине на заводе в Бессине (Франция)**

Для сортировки руд крупностью – 150+50 и -50 + 25 мм созданы новые сортировочные машины типа «Оре Сортёрс МК VIA» (рис.4.7).

При использовании сепараторов, предназначенных для более мелких классов, руда крупностью -50 + 25 мм подаётся из питающего бункера первичным вибропитателем, оборудованным колосниковым грохотом для удаления кусков крупностью – 19 мм, которые образуются на пути между грохочением и подачей руды из бункера. Руда с первичного питателя

в один слой подаётся на вторичный питатель специальной конструкции; он состоит из шести полукруглых лотков (желобов), расположенных по направлению движения руды.

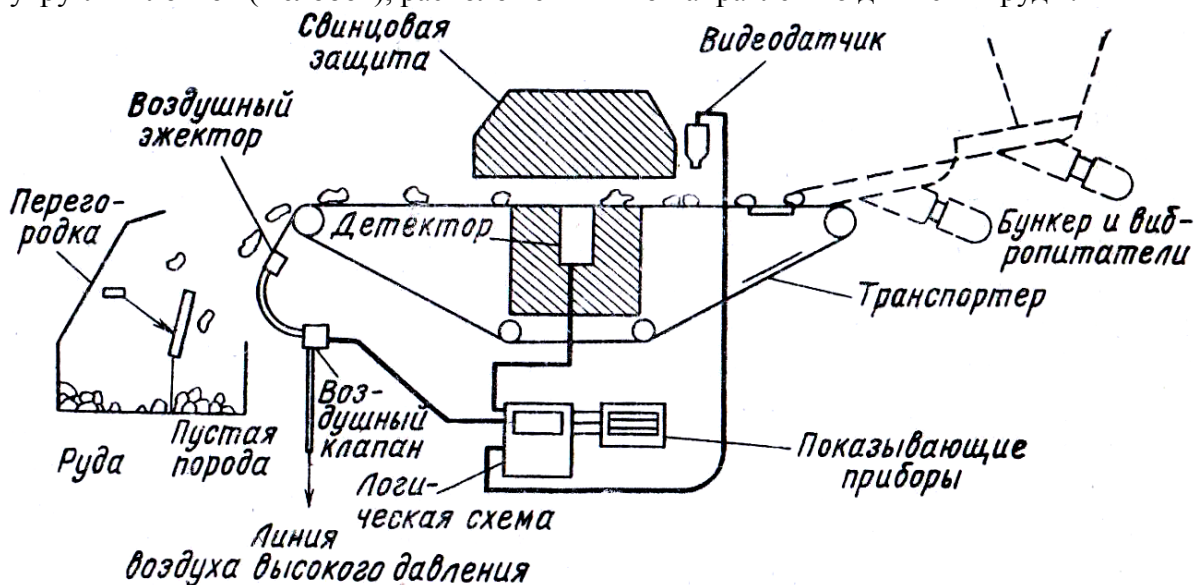


Рис. 4.7. Схема радиометрической сортировочной машины типа «Оре Сортёрс МК VIA»

Куски руды, падающие с первичного питателя, быстро перемещаются на дно лотков, образуя один ряд кусков, касающихся друг друга. В лотках (желобах) предусмотрено устройство, разделяющее куски, если они движутся попарно. В нижнем конце питателя шесть рядов кусков движутся со скоростью 15 м/мин. Затем они подаются к поверхности рудоотборной ленты, движущейся со скоростью 60 м/мин. Увеличение скорости перемещения кусков в четыре раза способствует тому, что куски руды на рудоотборной ленте отделяются друг от друга на 150 мм, что очень важно для снижения наложения  $\gamma$  – излучения от куска богатой руды на соседний кусок бедной руды.

Транспортная лента доставляет шесть рядов кусков руды к шести сортировочным каналам с электронным устройством для измерения площади кусков, затем руда проходит под сцинтилляционными счётчиками, которые размещены на свинцовом экране, содержащем 10 т свинцовой дроби и предназначенном для уменьшения фонового излучения. Куски руды сбрасываются у головного барабана ленточного конвейера. Во время свободного падения куски руды с промышленным содержанием урана отделяются быстродействующими воздушными эжекторами и поступают на специальный транспортёр, подающий их на завод. Руда с непромышленным содержанием урана или пустая порода по транспортёру направляется в отвал.

На ряде урановых (и золотых) заводах используют фотометрическую сортировку руд. Принцип действия фотометрической сортировочной машины заключается в том, что куски руды, перемещающиеся через зону сортировки, сканируются в поляризованном свете. Сигнал проверяется соответствующей электронной схемой для оценки каждого куска породы с точки зрения содержания в нём металла. Куски руды с содержанием урана ниже бортового сбрасываются в отвал системой быстродействующих воздушных эжекторов. Сканирующее устройство содержит лазерный источник света, вращающуюся систему зеркал и фотоумножитель. Рудоотборная лента изготовлена из полихлорвинила. Производительность установки составляет 60 т/ч при крупности руды от -60 до +30 мм, и 200 т/ч при крупности руды от -150 до +70 мм.

## 4.2. Гравитационное обогащение

### 4.2.1. Общие положения

Гравитационным обогащением называется процесс разделения минеральных частиц по плотности, крупности и форме, основанный на различии характера и скорости движения частиц в среде под действием сил тяжести и сопротивления. При одинаковой крупности и форме частиц эффективность разделения возрастает с увеличением разности плотностей минералов.

В основе метода гравитационного обогащения урановых руд также лежит различие в плотности урановых минералов и минералов пустой породы. Это позволяет производить их разделение по скорости падения в жидких средах. Данные по плотности и твёрдости наиболее распространённых урановых и неурановых минералов приведена в табл.4.3.

Как видно из табл.4.3, плотность примерно 70% всех порообразующих минералов в несколько раз ниже, чем урановых минералов: плотность минералов пустой породы в среднем равна 2,5-2,7 г/см<sup>3</sup>, а плотность, например, настурана и уранинита 6,5-10,6 г/см<sup>3</sup>.

Некоторые другие минералы (браннерит, давидит и др.) лишь в 1,5 – 2 раза тяжелее пустой породы. Есть урановые минералы (торбернит, отенит), плотность которых практически не отличается от минералов пустой породы. Наконец, урановый минерал тухолит легче пустой породы.

Помимо плотности необходимо учитывать и твёрдость минералов, поскольку 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 зёрен, не шламуемых при измельчении. Гравитационные методы перспективны, в частности, при переработке урановых руд пегматитового типа.

Таблица 4.3

**Плотность и твёрдость по Моосу урановых минералов и пустой породы**

Минерал	Формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твёрдость по Моосу
Урановые минералы			
Браннерит	Окислы U, Th, Ti и др.	4,5-5,3	4,5
Давидит	Окислы U, Fe, Ti, и др.	4,4	6,0
Карнотит	K <sub>2</sub> O·2UO <sub>3</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O	4,1	1-2
Отенит	CaO·2UO <sub>3</sub> ·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·12H <sub>2</sub> O	3,0-3,2	2
Пирохлор	U,Na,Ca,Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F	4,3-4,9	5,0-5,5
Торбернит	CuO·2UO <sub>3</sub> ·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·12H <sub>2</sub> O	3,2-3,5	2,0-2,5
Уранинит	xUO <sub>2</sub> ·yUO <sub>3</sub> ·zPbO	8,0-10,6	5,0-6,0
Настуран	xUO <sub>2</sub> ·yUO <sub>3</sub> ·zPbO	6,5-8,0	3,5
Ураноторит	ThO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·UO <sub>2</sub> ·CaO и др.	4,1-4,4	4,5-5,0
Уранофан	CaO·2UO <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3,8-4,0	2-3
Минералы пустой породы			
Боксит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	2,6	1,0-3,0
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9-5,5	5,0-6,5
Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,2-2,4	1,5-2,0
Доломит	CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>2</sub>	2,8-2,9	3,5-4,5
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	2,6-2,8	3,0
Каолин	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,4-2,6	2,0-2,5
Кварц	SiO <sub>2</sub>	2,5-2,8	7,0
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9-4,1	9,0
Полевые шпаты	Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )O· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	2,5-2,6	6,0-6,5
Пирит	FeS <sub>2</sub>	4,9-5,2	6,0-6,5

Преимуществом гравитационного обогащения является сравнительная дешевизна оборудования и малые эксплуатационные расходы. Однако степень извлечения урана в кон-

центрат невысокая. Для первичных урановых руд она колеблется от 50 до 85% в зависимости от типа руды и степени концентрации.

Важнейшим понятием в гравитационном обогащении руд является коэффициент равнопадаемости. Согласно закону Стокса, скорость осаждения частиц в вязкой среде определяется их размером, разницей в значениях плотности частиц и среды и, наконец, вязкостью среды. Делая некоторые упрощения, отметим, что скорость осаждения частиц одной и той же плотности в воде пропорциональна их диаметрам:

$$V_1 / V_2 = d_1 / d_2.$$

Для частиц одного и того же диаметра, но разной плотности скорость осаждения в воде пропорциональна разнице значений плотности частиц и воды. Так как  $\rho$  воды равна 1, имеем:

$$V_1 / V_2 = \rho_1 - 1 / \rho_2 - 1.$$

Отношение средних размеров зёрен лёгкого и тяжёлого минералов, имеющих одинаковую скорость осаждения, носит название коэффициента равнопадаемости:

$$\varepsilon = d_1 / d_2 = \rho_2 - 1 / \rho_1 - 1.$$

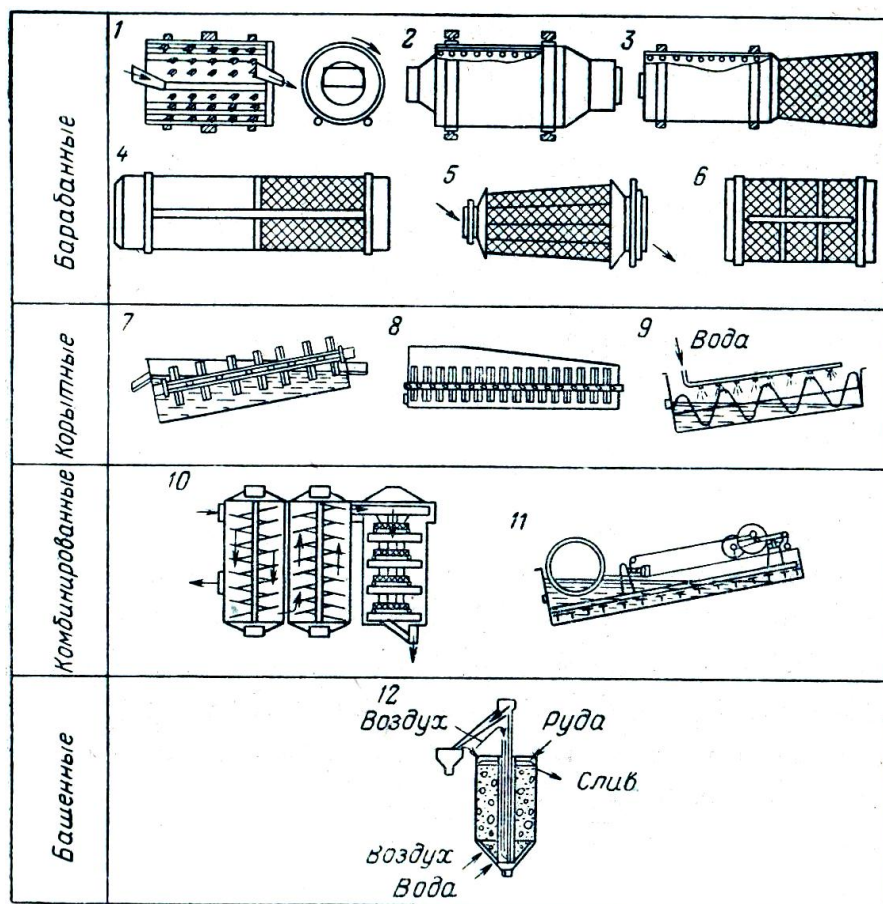
Таким образом, коэффициент равнопадаемости зависит главным образом от плотности рудных минералов. При стеснённом падении частиц в восходящем потоке жидкости или при осаждении концентрированных суспензий коэффициент равнопадаемости возрастает. Поскольку при уменьшении размера частиц скорость осаждения их падает, обогащению всегда целесообразно подвергать возможно более крупнокусковой материал, тем более что в этом случае для хвостов не потребуется дополнительного измельчения.

При гравитационном обогащении урановых руд используют следующие процессы: промывка, отсадка, концентрирование на столах, обогащение в тяжёлых суспензиях и обогащение в центробежных концентраторах.

#### 4.2.2 Промывка руд

Назначение промывки в технологии обогащения урановых руд состоит в переводе глинистых и других мягких пород в тонкие взвеси (шламы) с последующим удалением их из рудной массы под действием воды и соответствующих механизмов. Этот метод называется также методом ошламования.

Промывка руд производится в аппаратах и устройствах различной конструкции (рис.4.8), выбор которых осуществляется в зависимости от свойств промывной руды.



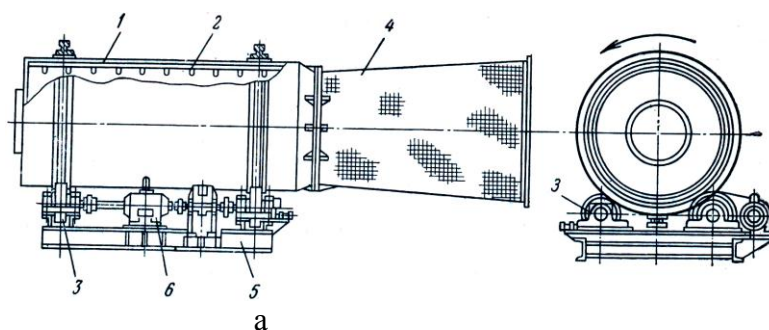
**Рис.4.8. Типы промывочной аппаратуры:**

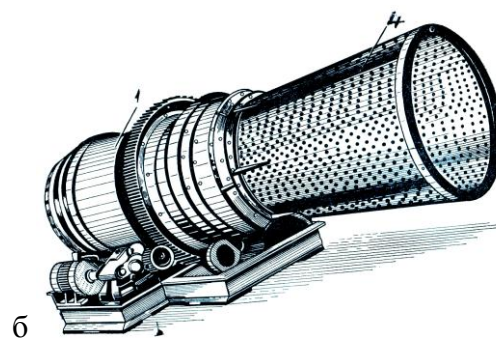
1 – барабан – мойка; 2 – скруббер; 3 – скруббер – бутара; 4 – дезинтегратор; 5 – промывочная бутара; 6 – бутара для дезинтеграции и грохочения; 7 – корытная мойка; 8 – корытная мойка для глинистых руд; 9 – пескомойка; 10 – горизонтальная корытная мойка с перемешиванием и ополаскиванием руды; 11 – комбинированная бутаро – речная промывочная машина; 12 - башня для промывки руд

Подробнее остановимся на устройстве и работе скруббер - бутары (рис.4.9), много лет успешно работающей при ошламовании урансодержащих фосфоритов Северного Казахстана.

Скруббер – бутара представляет собой глухой барабан, скомбинированный с конической или цилиндрической перфорированной бутарой, имеющей отверстия диаметром 16-20 мм. Бутара закреплена на конце барабана скруббера фланцем. Между барабаном скруббера и бутарой имеется кольцевой порог. Устанавливаются скруббер – бутары горизонтально или наклонно под углом  $7^{\circ}$ . Для получения хорошего размыва скорость вращения должна составлять 70-80% критической.

Максимальная крупность материала в питании скруббер – бутар не превышает 150 мм.



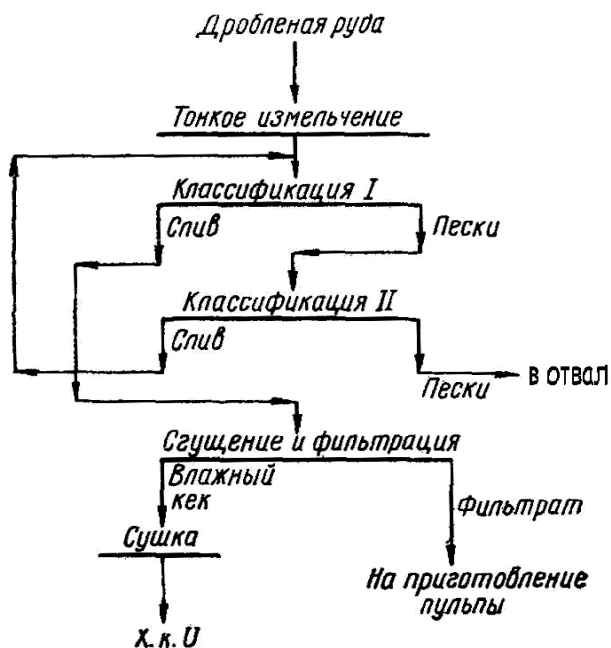


**Рис.4.9. Скруббер – бутара:** а – схема; б – внешний вид;

1 – барабан скруббера; 2 – штыри; 3 – опорные и приводные ролики; 4 – барабан бутары;  
5 – рама; 6 – электродвигатель

Материал поступает в загрузочное отверстие в торцевой крышке барабана скруббера, где он размывается водой, подаваемой под давлением. Затем руда направляется в бутару для отмывки и выделения мелкой фракции, которая вместе со шламами проходит через отверстия в перфорированной части и попадает в лоток, расположенный под бутарой. Обезвоженная мытая руда разгружается в конце бутары.

Метод ошламования используется при обогащении карнотитовых руд месторождения Монумент Вели (плато Колорадо, США) (рис.4.10).



**Рис. 4.10. Технологическая схема обогащения карнотитовых руд методом ошламования**

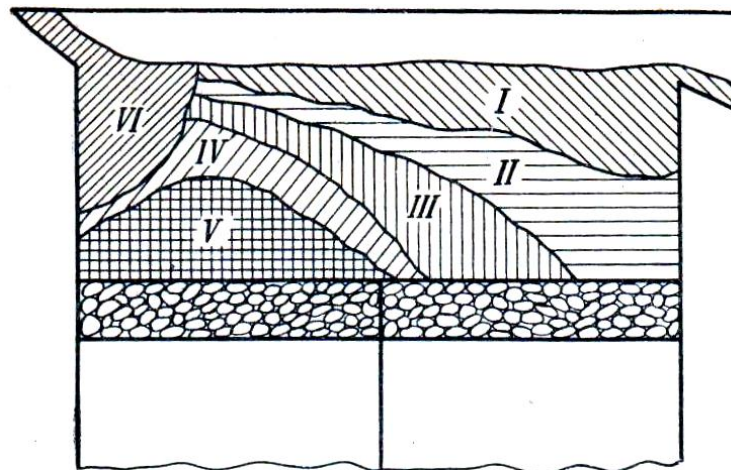
Руду после дробления измельчают в стержневых мельницах, работающих в открытом цикле со спиральным классификатором. Пески, содержащие часть шламов, подвергают II-ой классификации в гидроциклонах. Пески гидроциклонов направляют в отвал, а слив направляют на I-ую стадию классификации. Слив спиральных классификаторов 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%.

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

#### 4.2.3 Отсадка

Способ отсадки заключается в разделении смеси минеральных зёрен различной плотности в струе воды, движущейся в вертикальном направлении.

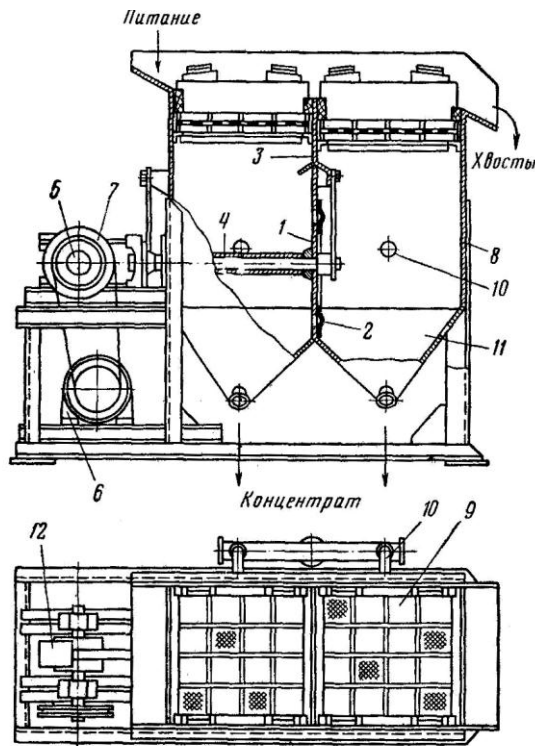
Отсадка осуществляется на решетке отсадочной машины, через отверстия которого проходят восходящие и нисходящие потоки воды, создаваемые тем или иным способом. Восходящие струи поднимают и разрыхляют постель из лежащих на решетке минеральных зёрен, нисходящие струи постель опускают и уплотняют. Под воздействием гидродинамических сил минеральные зёрна движутся с различными скоростями: частицы большей плотности медленнее движутся вверх в восходящей струе воды, чем частицы меньшей плотности. В итоге тяжёлые частицы проникают в нижние слои постели, а лёгкие – в верхние. При обогащении руд постель расслаивается по высоте на несколько слоёв из частиц различной плотности: в нижних слоях концентрируется концентрат (крупные тяжёлые частицы), выше – крупные лёгкие частицы в смеси с мелкими тяжёлыми частицами и сrostками (промежуточный продукт), а в самом верхнем слое – лёгкие мелкие частицы (хвосты). Поскольку в камере отсадочной машины разделение частиц по вертикали сопровождается и горизонтальным перемещением, однородные частицы располагаются не горизонтальными слоями, а имеют вид веера с наклоном лучей в сторону разгрузки продуктов разделения (рис. 4.11). Из рис. 4.11 видно, что через ближайший к разгрузке питания участок искусственной постели проходят наиболее тяжёлые частицы, через соседний с ним – тяжёлые частицы и тяжёлые сrostки и т. д.



**Рис.4.11. Распределение продуктов в отсадочной машине:**

I – лёгкие фракции (хвосты); II – лёгкие сrostки (смесь хвостов и промпродуктов); III и IV – тяжёлые сrostки (смесь концентрата с промпродуктом); V – тяжёлые фракции (концентрат); VI – исходный материал

Под действием горизонтального потока воды постель движется вдоль решета и в конце его разгружается; нижний слой постели через шибберное устройство разгружается в подрешётное пространство отсадочной машины, верхний - через порог в слив. В различных типах отсадочных машин слой минеральных зёрен то разрыхляется, то уплотняется, что ведёт к расслаиванию и отделению более тяжёлых минералов урана от остальной массы. Число пульсаций в современных отсадочных машинах составляет 300 – 600 импульсов в минуту. На рис.4.12 показана двухкамерная поршневая диафрагмовая машина с боковым расположением диафрагмы, применяющаяся при обогащении руд крупностью – 8 мм и содержанием твёрдого в пульпе 10-15%.



**Рис.4.12. Диафрагмовая отсадочная машина с боковым расположением диафрагмы**

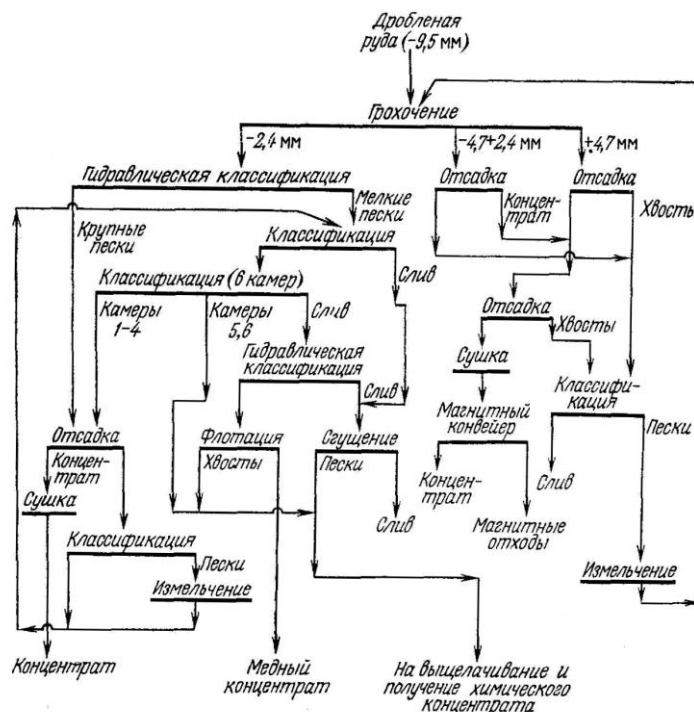
Диафрагма (1) из стального листа установлена между камерами. С помощью резино-вой шайбы (2) диафрагма гибко соединяется с междукамерной перегородкой (3). Движения диафрагме вправо и влево передаются штоком (4) кривошипно-шатунного механизма (5), который приводится в движение от электродвигателя (6) через клиноремённую передачу и шкив (7). Упругость диафрагмы обеспечивается соединением пластинчатой пружины конца штока с междукамерной перегородкой. На определённой высоте камер (8) установлены неподвижные решёта (9). Вода в подрешётное пространство подаётся по трубе (10). Днища камер (11) имеют пирамидальную форму (для создания самотёка подрешётного продукта к вы-водным патрубкам).

При движении штока вперёд диафрагма входит в правую камеру, передаёт движение подрешётной воде, в результате чего последняя поднимается через решето, разрыхляя по-стель (восходящий поток). Объём левой камеры в это время увеличивается, уровень воды падает, вследствие чего создаётся 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 тяжёлую и лёгкую фракции. Толщина естественной постели 8-9 см. Тяжёлая фракция проникает через искусственную постель, собирается в пирамидальной части камер и периодически выгружается. Лёгкая фракция непрерывно перемещается горизонтальным потоком воды к сливному порогу и вы-водится из машины, чему способствует расположение решёт в камерах уступом (в первой камере решёта установлены выше, во второй ниже). Расход воды при отсадке составляет 1-4 м<sup>3</sup>/т.

В промышленности также хорошо зарекомендовали диафрагмовые машины с распо-ложением диафрагмы под решетом в нижней части камеры. Выпускаемые серийно диафраг-мовые 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 состоящие из двух отсеков с диафрагмами. Эти машины является анало-

гом рассмотренной выше двухкамерной поршневой диафрагмовой машины (рис. 4.12). Исходная руда поступает в цех дробления, где на рудосортировочном конвейере отбирают штучные куски руды. Для контроля над сортировочной лентой установлен радиометрический прибор. Руда, дроблённая 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.4.13).



**Рис.4.13. Схема обогащения урановой руды с применением отсадки (завод в Порт-Радиме, Канада)**

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.

В цех выщелачивания поступают также свежие хвосты гравитации и хвосты старых отвалов, которые добывают на драге. Старые хвосты подвергают гидравлической классификации: мелкие фракции после двукратного обезвоживания поступают на выщелачивание, а крупные доизмельчают и флотируют из них медный концентрат; хвосты флотации также поступают на выщелачивание.

В цехе выщелачивания хвосты обезвоживают, доизмельчают и после сгущения выщелачивают, затем фильтруют. Осадок направляют в отвал, а фильтрат осветляют, затем осаждают из него уран, фильтруют, сушат и получают урановый химический концентрат.

На рис. 4.14 приведена технологическая схема гравитационного обогащения ураносеребряных руд месторождения Эльдorado (США) с использованием отсадки.

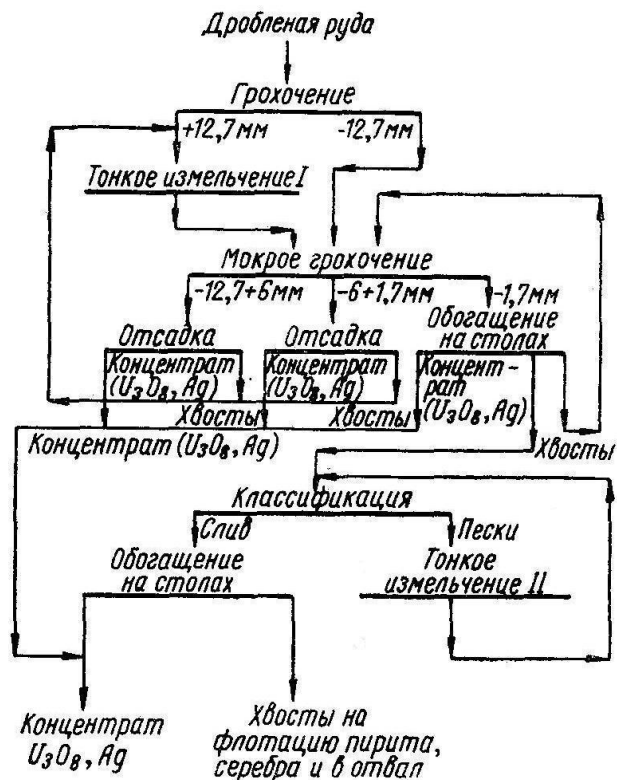


Рис. 4.14. Технологическая схема гравитационного обогащения урано-серебряных руд месторождения Эльдorado (США)

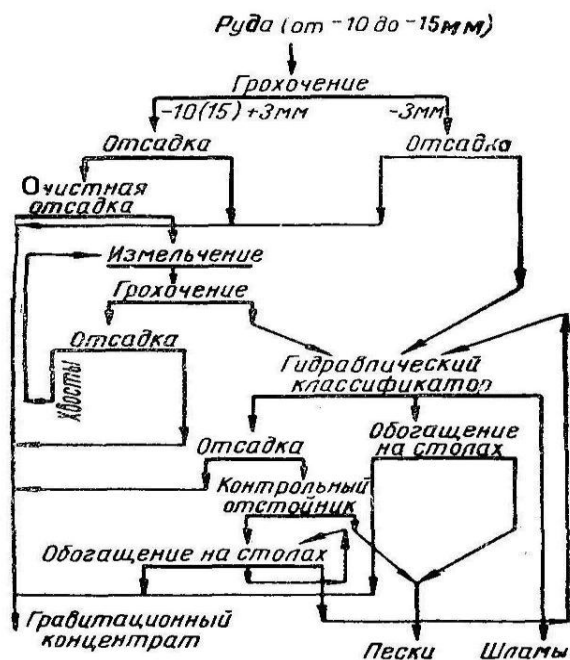


Рис. 4.15. Технологическая схема гравитационного обогащения силикатной урановой руды

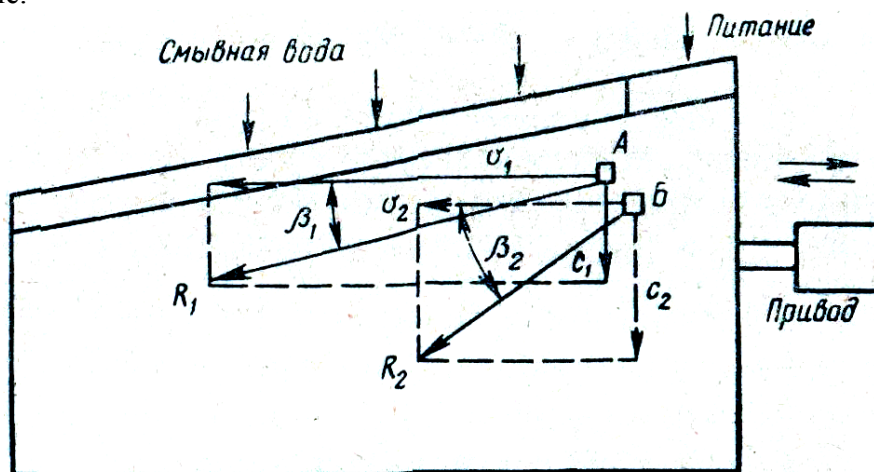
Гравитационные схемы обогащения с использованием отсадки пригодны также для переработки богатых руд (0,5 – 1,0% урана) с низким или высоким содержанием карбонатов. Для таких руд целью гравитации является разделение их на два или три продукта различного вещественного состава для последующего выщелачивания в оптимальных режимах. Для силикатных руд этой категории разработана схема, применяемая на одном из канадских заводов (рис.4.15). При обогащении руды по этой схеме все три продукта: гравитационный кон-

центрат, пески и шламы перерабатываются отдельно. В данном случае раздельное выщелачивание продуктов обогащения снижает расход кислоты и упрощает переработку основной массы рудного материала с пониженным содержанием урана.

#### 4.2.4 Обогащение на концентрационных столах

Обогащение на концентрационных столах представляет собой процесс разделения минеральных частиц по плотности в струе воды, текущей по наклонной плоскости (деке) концентрационного стола, совершающей возвратно-поступательные движения (качания).

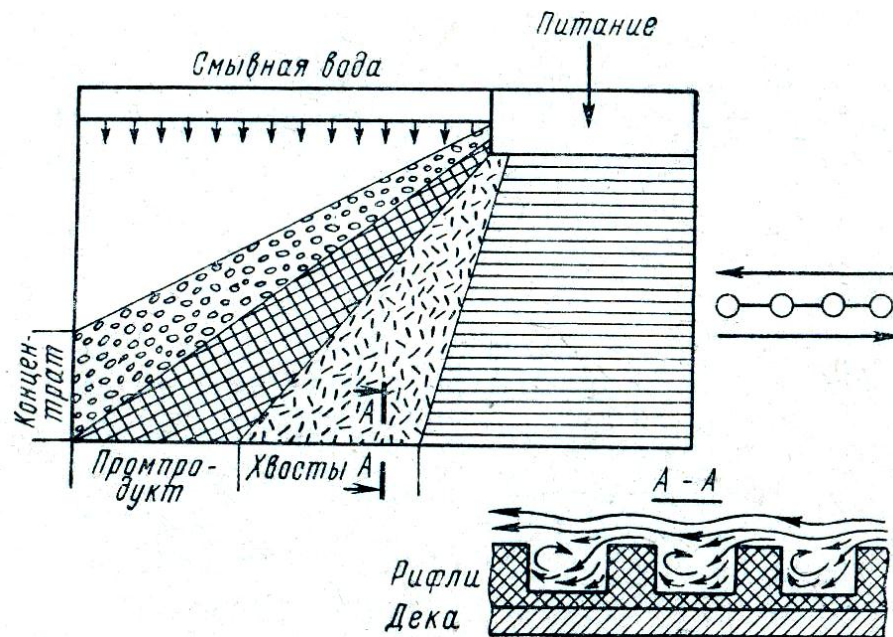
Эффективно обогащаются на концентрационных столах руды крупностью от 0,04 до 3 мм. По сравнению с более плотными, частицы меньшей плотности на деке стола быстрее передвигаются силой смывного потока воды в поперечном направлении, т.е. в направлении движения потока руды, и медленнее – в продольном направлении, т.е. в направлении качания стола. Разделение частиц вдоль движения стола происходит в основном за счёт сил инерции при резком изменении направления хода деки (тяжёлая частица обладает большей инерцией и движется быстрее, чем лёгкая). Разделение частиц в поперечном направлении под действием смывной воды обусловлено в основном различием сил трения лёгкой и тяжёлой частицы о деку (тяжёлая частица с большей силой трения движется с меньшей скоростью). Дека стола частично покрыта нарифлениями, расположенными параллельно направлению качания деки. Рифли предохраняют осевшие тяжёлые частицы от сноса струёй воды; эти частицы по желобам между рифлями передвигаются к месту разгрузки. При поступлении на поверхность деки стола двух частиц А и Б (рис.4.16) при работе стола каждая частица передвигается в направлении равнодействующей силы  $R$ , полученной от совместного влияния смывной воды и сотрясательного движения деки стола. Характерным показателем поведения частицы на деке стола служит угол смыва  $\beta$ , образуемый направлением результирующей траектории движения частицы с направлением движения деки стола. Чем больше разница плотностей подвергаемых обогащению минеральных частиц, тем больше угол смыва зёрен лёгкого минерала по сравнению с зёрнами тяжёлого минерала и тем успешнее произойдёт разделение частиц на столе.



**Рис.4.16. Принципиальная схема разделения минералов на концентрационном столе:**

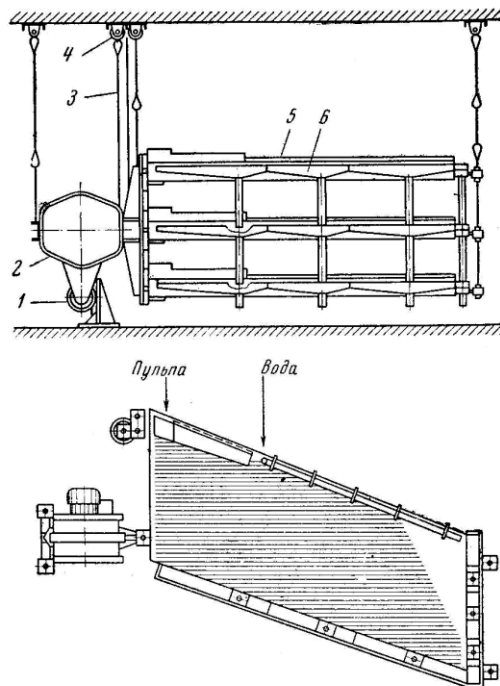
А – частица тяжёлого минерала; Б – частица лёгкого минерала;  $v_1$  и  $v_2$  – скорость передвижения частиц под влиянием движения деки стола ( $v_1 > v_2$ );  $c_1$  и  $c_2$  – скорость передвижения частиц под влиянием потока смывной воды ( $c_1 < c_2$ );  $\beta_1$  и  $\beta_2$  угол смыва частиц ( $\beta_2 > \beta_1$ ).

Обогащаемый материал и смывную воду подают в верхний угол деки. Разделяемые частицы различной плотности расходятся по поверхности деки веерообразно, под разными углами смыва, перемещаясь в продольном и поперечном направлениях к разгрузочным устройствам (рис.4.17). Более эффективно на концентрационных столах разделяется материал, предварительно расклассифицированный по крупности.



**Рис. 4.17. Образование минерального веера на концентрационном столе**

На рис. 4.18 приведена схема концентрационного стола СК – 22. Поверхность стола покрыта резиной или линолеумом. Нарифления выполнены из деревянных планок и укреплены на верхней части деки.



**Рис.4.18. Концентрационный стол СК – 22:**

1 – электродвигатель; 2 – приводной механизм; 3 – подвеска; 4 – блок; 5 – дека;  
6 – сборный жёлоб для продуктов

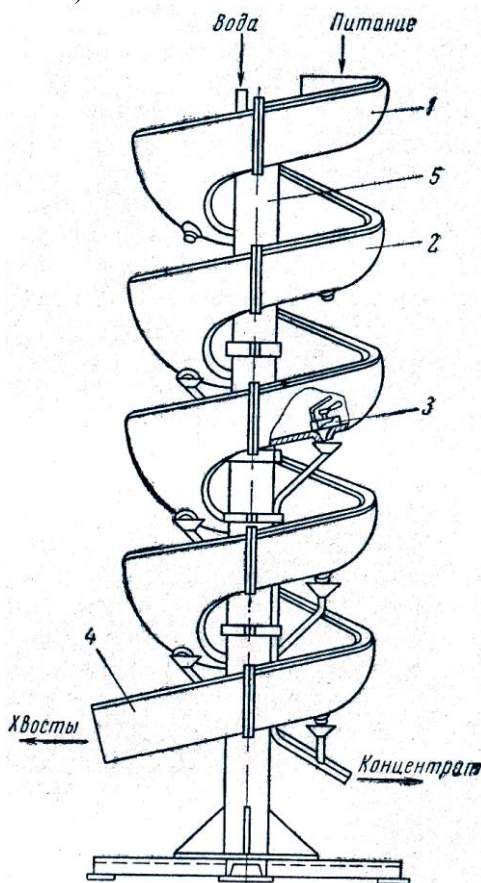
Стол совершает возвратно-поступательные движения с числом качаний 210 – 280 в 1 мин и амплитудой колебания 12 – 25 мм. Пульпа, содержащая 15 – 30% твёрдого, подаётся в верхнюю часть стола. По всей длине деки стол орошается водой. Разделение лёгких и тяжёлых минералов обусловлено движением стола параллельно 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 (рис.4.14 и 4.15).

#### 4.2.5 Обогащение на винтовых сепараторах

Обогащение на винтовых сепараторах происходит в струе воды, текущей по наклонной поверхности винтообразного желоба, имеющего специальный профиль. У винтового сепаратора днище полукруглое, постепенно переходящее в борта. При движении пульпы по винтовому сепаратору зёрна расслаиваются по плотности по высоте потока. По ширине потока минеральные частицы разной плотности разделяются под действием центробежных сил, гидродинамических сил потока и силы трения. Лёгкие частицы движутся с большой скоростью и прижимаются потоком воды к внешнему борту желоба, тяжёлые частицы движутся отдельной полосой по дну винтового желоба, ближе к внутреннему борту. С первых двух-трёх витков отсекателем снимают концентрат, с последующих – промежуточный продукт, с последнего нижнего витка в конце желоба – хвосты.

В отличие от концентрационных столов разделение частиц на винтовых сепараторах происходит в основном под действием центробежной силы, величина которой в несколько раз превышает силу тяжести. Под действием центробежной силы материал по плотности разделяется быстрее, вследствие чего размеры винтовых сепараторов значительно меньше. Рассмотрим работу винтового сепаратора на примере аппарата СВМ 1200, имеющего внутренний диаметр 1200 мм (рис.4.17).



**Рис. 4.17. Винтовой сепаратор СВМ – 1200**

Сепаратор имеет четыре витка. Пульпа, содержащая 20-40% твёрдого, поступает в приёмник (1) и затем в винтовой желоб (2), где происходит её расслоение. В дне винтового желоба сделаны отверстия для вывода концентратов и промежуточных продуктов. Концентрат снимается отсекателем (3) с первых двух – трёх витков, а с последующих – промпродукт. Хвосты выводятся с нижнего витка по хвостовому желобу (4). Винтовой желоб, футерованный резиной, укрепляется в каркасе (5). Масса аппарата 740 кг, производительность 10-15 т/ч. Эффективность работы винтовых сепараторов резко снижается при наличии в обога-

щаемом материале шламистых частиц и глины, в связи с чем необходимы предварительная дезинтеграция и обесшламливание.

Основные достоинства винтовых сепараторов – простота конструкции, высокая удельная производительность и малый расход воды.

При гравитационном обогащении урановых руд винтовые сепараторы применяют как самостоятельно, так и в сочетании с отсадочными машинами, столами и флотацией.

На заводе «Фарж – Каньон» (США) винтовые сепараторы применяются при обогащении ураново-медных руд в сочетании с отсадочными машинами и концентрационными столами. В результате получают ураномедный концентрат.

На заводе «Уайт – Каньон» (США) винтовые сепараторы применяют в сочетании с отсадочными машинами и с флотацией.

На фабрике «Миндола» (Африка) винтовые сепараторы и концентрационные столы применяют в сочетании с флотацией (рис.4.18).

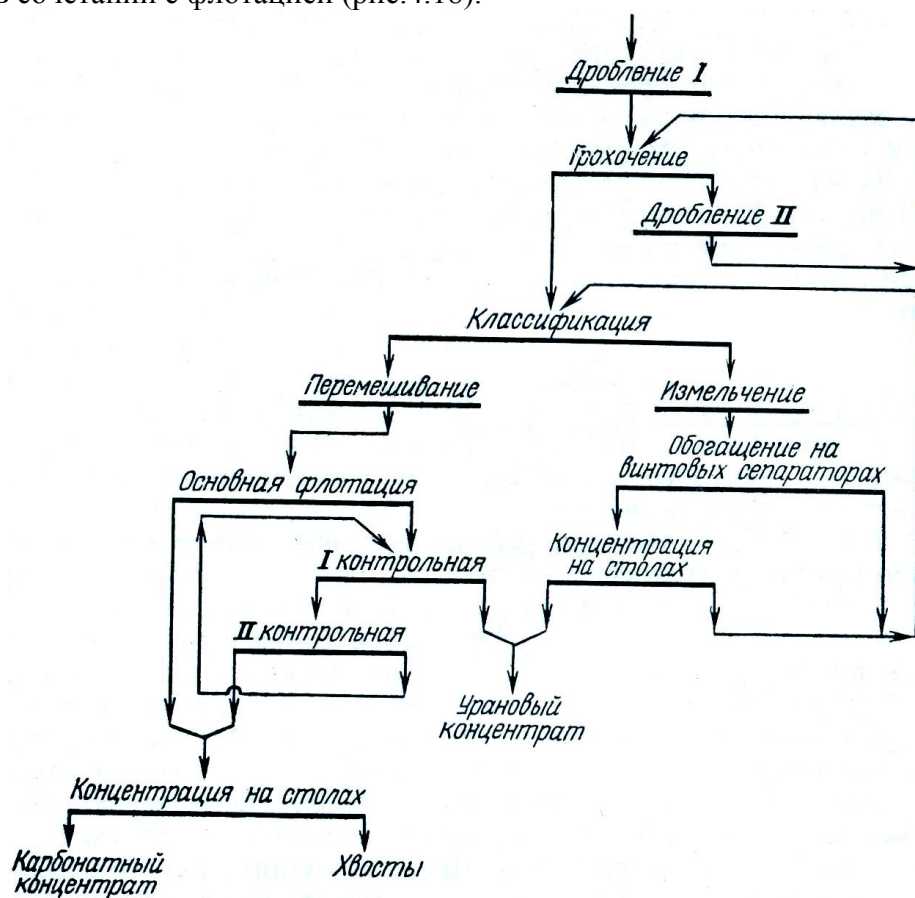


Рис.4.18. Схема обогащения урановых руд на фабрике «Миндола» (Африка)

Основной урановый минерал в руде уранинит ассоциирован с карбонатами, которые находятся в слюдяных полевошпатовых песчаниках. Второстепенные минералы – пирит, халькопирит, борнит. Уранинит имеет очень тонкую вкрапленность (от 0,07 до 0,005 мм). Часть уранинита вместе с карбонатами извлекается флотацией, но предварительное выделение свободных зёрен уранинита гравитацией уменьшает потери урана с карбонатами. Поэтому в цикле измельчения были установлены винтовые сепараторы, с помощью которых извлекается до 50% урана при содержании в гравитационном концентрате до 30% урана. Первичный гравиоконцентрат перечищается на концентрационных столах. Хвосты столов и винтовых сепараторов возвращаются в классификатор. Флотация осуществляется в следующих условиях: рН 9,4, класс крупности руды – 0,3 мм, дробная подача реагента R 633 (органический коллоид) в виде 2% - ного раствора с расходом 450-570 г/т.

В результате обогащения руды на фабрике «Миндола» удаляют до 80% карбонатов в отвал, с которыми теряется менее 10% урана. При удалении 65 – 70% карбонатов потери

урана составляют всего 4-5%. Предварительное обогащение руды позволяет снизить расход серной кислоты на выщелачивание урана с 270 до 65 кг/т исходной руды.

#### 4.2.6 Обогащение в тяжёлых суспензиях (средах)

Обогащение в тяжёлых суспензиях (средах) представляет собой процесс разделения минералов по плотности. Плотность среды (суспензии) занимает промежуточное положение между плотностью лёгких и тяжёлых минералов; тяжёлые минералы тонут, лёгкие всплывают. В качестве тяжёлых сред (суспензий) в промышленности используют взвесь в воде тонкоизмельчённых частиц тяжёлого вещества (- 45 мкм): ферросилиция ( $Fe_xSi$ ), галенита ( $PbS$ ), магнетита ( $Fe_3O_4$ ), гематита ( $Fe_2O_3$ ), пирита ( $FeS_2$ ), барита ( $BaSO_4$ ) и др.), называемого утяжелителем. Обогащение урановых руд в тяжёлых суспензиях характеризуется высокой эффективностью. Это дешёвый и высокопроизводительный метод. В отдельных случаях обогащение в тяжёлых суспензиях позволяет удалить до 50% пустой породы и тем самым существенно снизить затраты (расход серной кислоты) на выщелачивание урановых концентратов.

Этот метод применим для тех случаев, когда урановые минералы связаны с тяжёлыми минералами – ильменитом, гематитом и др. Урановые минералы, имеющие низкую плотность, что препятствует разделению на отсадочных машинах и концентрационных столах, могут быть с достаточной эффективностью обогащены в тяжёлых суспензиях. Этот метод рентабелен, если с помощью его возможно удаление более 20-30% пустой породы в отвал.

В технологии обогащения урановых руд обычно применяют магнетитовые суспензии плотностью  $2,5 \text{ г/см}^3$ . Из табл. 4.4 видно, что при обогащении различных типов урановых руд в магнетитовой суспензии, наилучшие показатели достигаются при обогащении руды типа А.

Таблица 4.4

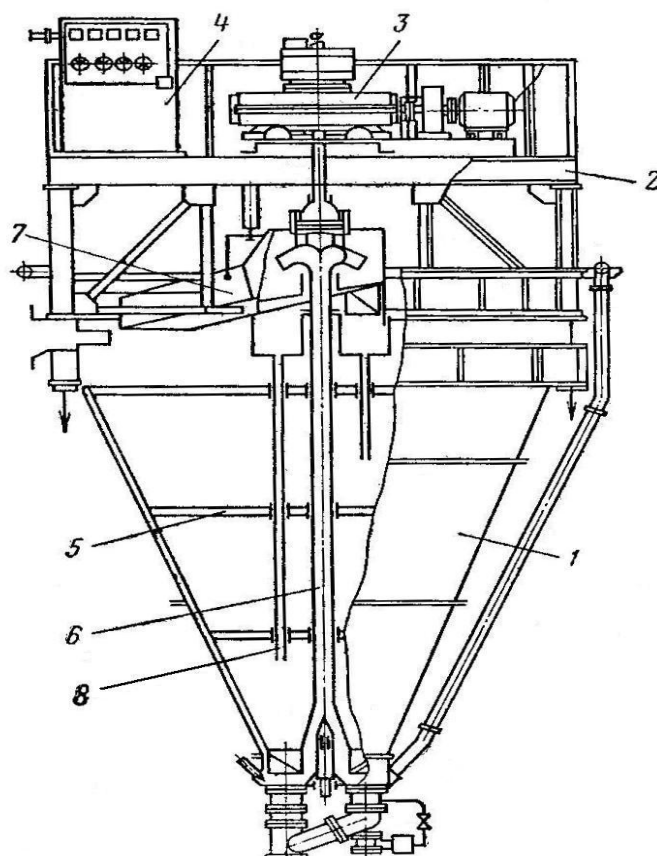
#### Обогащение различных типов урановых руд в магнетитовой суспензии

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

Размер зёрен 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 тяжёлых суспензиях вообще невозможно.

Аппаратурно процесс обогащения в тяжёлых суспензиях оформляется с применением конусов для статических условий, и с использованием гидроциклонов, если процесс проводят в динамических условиях.

Конусные сепараторы (рис.4.19) имеют диаметр основания конуса от 1,8 до 6 м и соответственно рабочий объём от 3 до  $84 \text{ м}^3$ .



**Рис. 4.19. Конусный сепаратор**

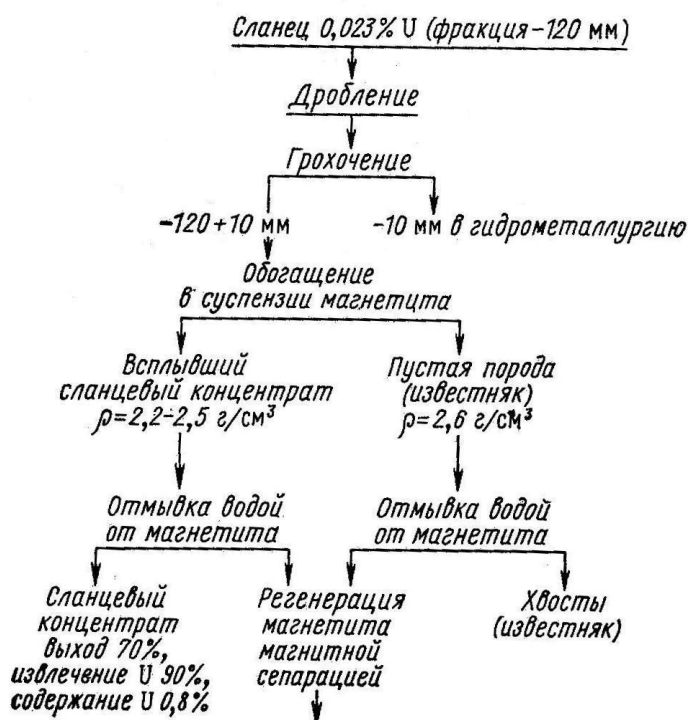
Сепаратор состоит из металлического корпуса (1), на котором укрепляется рама (2) с приводом (3), пультом управления (4), мешалки (5). Мешалка вращается со скоростью около 2 об/мин для поддержания стабильности суспензии. Обогащаемый материал подаётся в верхнюю часть конуса. К нижней конической части сепаратора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

В гидроциклонах разделение минеральных зёрен по плотности (и по крупности) достигается за счёт центробежных сил. Конструкция и работа гидроциклона подробно описана в разделе 3.5.

Рассмотрим примеры промышленного применения метода обогащения урановых руд в тяжёлых суспензиях.

На обогатительной фабрике «Квантроп» (Швеция) обогащению в тяжёлых суспензиях подвергают урансодержащие сланцы, с целью отделения их от известняка (рис.4.20). Сланцы, поступающие на фабрику, содержат 0,0235% урана в тонкодисперсном состоянии. Поступающий из карьера на обогатительную фабрику сланец, содержащий 10% известняка (плотность  $\text{CaCO}_3$  2,7 г/см<sup>3</sup>) подвергают дроблению и грохочению. Материал крупностью – 120 + 10 мм обогащают в тяжёлых суспензиях плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup>. В качестве тяжёлой суспензии применяют магнетит. Лёгкий (всплывший) продукт – сланцевый концентрат – имеет плотность 2,2 – 2,4 г/см<sup>3</sup>. Магнетит отделяют от тяжёлой фракции (известняка) промывкой на грохоте и вновь возвращают в процесс. Тяжёлую фракцию (известняк) плотностью 2,65 – 2,8 г/см<sup>3</sup> направляют в отвал. Из лёгкой фракции магнетит удаляют на другом промывочном грохоте, а обогащённый сланец дробят в конусных дробилках, измельчают до – 4мм в стержневых мельницах, работающих в замкнутом цикле с вибрационными грохотами.

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



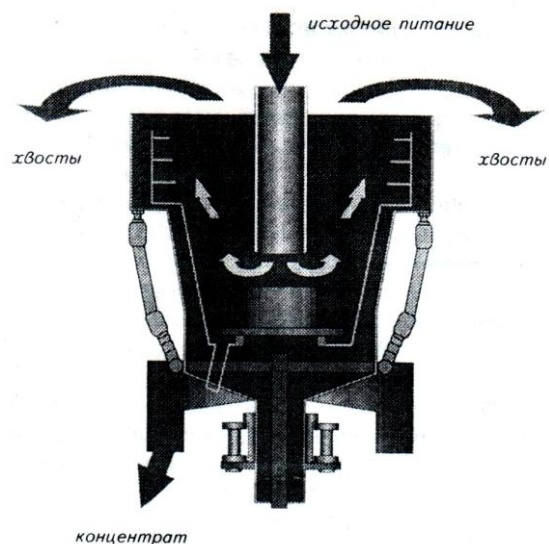
**Рис. 4.20. Схема обогащения ураносодержащих сланцев в тяжёлых суспензиях на обогатительной фабрике «Квантроп» (Швеция)**

На обогатительной фабрике «Палабора майнинг» в ЮАР обогащению в тяжёлых суспензиях подвергают хвосты медной обогатительной фабрики, с целью извлечения тяжёлых минералов урана, тория и циркония. Обогащение осуществляют в конусах, обеспечивающих 40-50-ти кратное концентрирование фракции тяжёлых минералов. В качестве тяжёлой суспензии используют магнетит. Регенерацию магнетита проводят с помощью магнитных барабанных сепараторов. Получают два ценных продукта: ураноториевый концентрат (5% U и 14% Th) и бадделитовый концентрат, содержащий до 65%  $ZrO_2$ . Извлечение урана в концентрат достигает 98 – 99 %.

Обогащение в тяжёлых суспензиях применимо и к ураносодержащим фосфоритам. При их обогащении низкосортных ураносодержащих фосфоритов (U 0,06% и  $P_2O_5$  13-15%) образуются отвалы хвосты (выход 25 – 30%) с содержанием U 0,002% и  $P_2O_5$  1,5-2,5%, и фосфоритовый концентрат. Концентрат направляют на производство удобрения с попутным извлечением урана.

#### 4.2.7 Обогащение в центробежных концентраторах

Обогащение в центробежных концентраторах представляет собой процесс разделения минералов по плотности в поле центробежных сил. Эффективность этих аппаратов достигается за счёт создания интенсивности центробежного поля на уровне 200- 300g. Тяжёлые частицы (концентрат) концентрируются на внутренней стороне вращающегося барабана, где находятся нарифления, и периодически или постоянно смываются водой. Лёгкие частицы (хвосты) выводятся из центральной части аппарата. Наибольшее распространение получили центробежные концентраторы KNELSON и FALCON. Схема разделения исходной пульпы на концентрат и хвосты в аппарате FALCON представлена на рис. 4.21.



**Рис. 4.21. Схема разделения исходной пульпы на концентрат и хвосты в аппарате FALCON**

Внешний вид центробежного концентратора KNELSON модели KC –CD 48 представлен на рис. 4.22.



**Рис. 4.22. Внешний вид центробежного концентратора KNELSON модели KC –CD 48**

Центробежные концентраторы нашли широкое применение в технологии обогащения золота и платиновых металлов. Сведений по обогащению урановых руд в литературе очень мало. Проведённые исследования по обогащению забалансовых руд одного из месторождений показали следующие результаты (табл.4.5).

Таблица 4.5

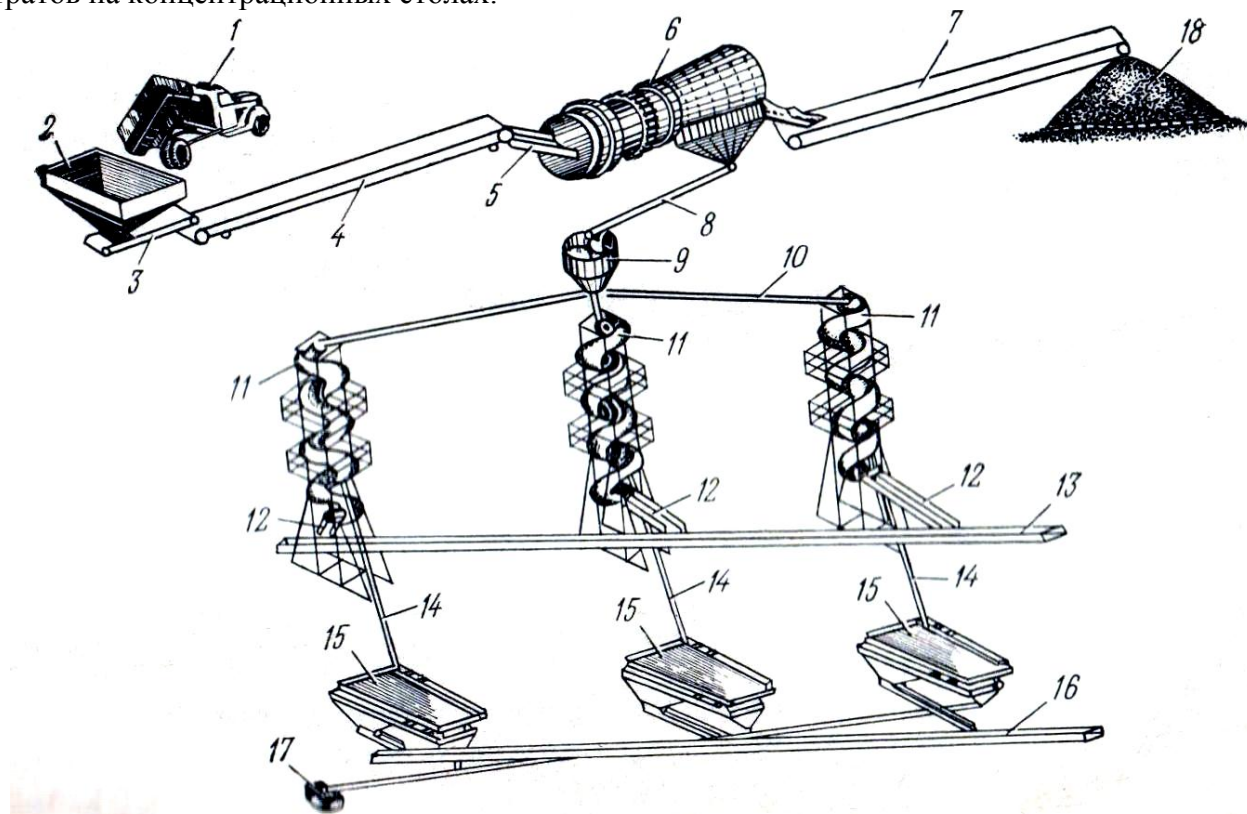
**Результаты исследований по обогащению забалансовых руд**

Наименование продуктов	Вес пробы, г	Выход, %	Содержание урана, %	Извлечение урана, %
Концентрат	111,5	11,15	0,022	12,13
Хвосты	888,5	88,85	0,020	87,87
Руда	1000	100	0,020	100,00

**4.2.8 Комбинированные схемы гравитационного обогащения**

Как уже неоднократно указывалось, при обогащении урановых руд часто используются комбинированные схемы с использованием наиболее эффективных аппаратов для каждой стадии обогащения. Выбор схемы и аппаратов прежде всего диктуется экономическими соображениями и зависит от характеристик исходной урановой руды. В качестве примера рассмотрим несколько комбинированных схем гравитационного обогащения.

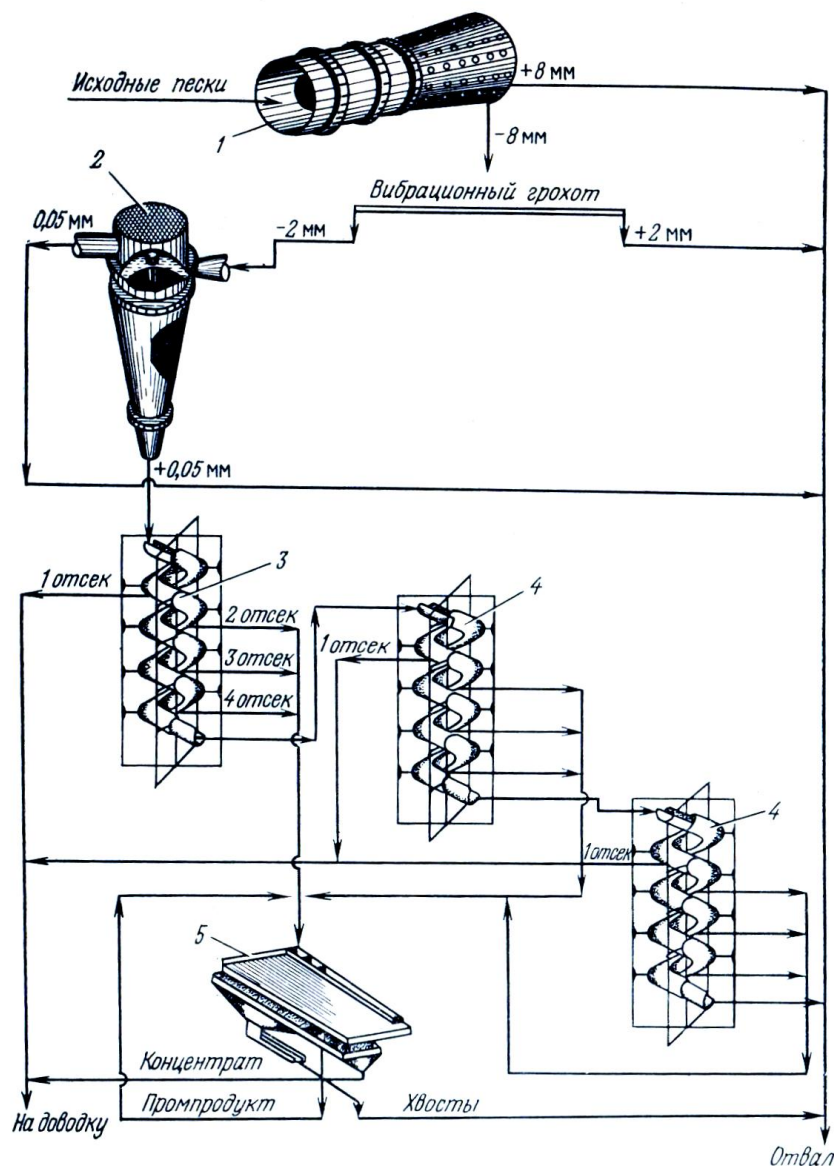
На рис. 4.23 приведена схема цепи аппаратов первичного обогащения лежалых урановых песков крупностью – 12 мм на винтовых сепараторах с перечисткой первичных концентратов на концентрационных столах.



**Рис.4.23. Схема цепи аппаратов для обогащения крупнозернистых урановых песков**

По этой схеме крупнозернистые урановые пески доставляются на участок гравитационного обогащения самосвалом (1) и разгружаются в бункер (2). Питателем (3) исходные пески транспортируются ленточным конвейером (4) и через завалочный люк (5) поступают в скруббер – бутару (6), где происходит их обесшламливание (отмывка от глинистых частиц). Шламы, практически не содержащие урана, с помощью ленточного конвейера (7) удаляются в отвал (18). Отмытые пески через трубу (8) и распределитель (9) по желобам (10) подаются в три параллельно установленные винтовые сепараторы (11). Хвосты обогащения из каждого винтового сепаратора с помощью сборных желобов (12, 13) удаляются на захоронение. Концентрат по желобу (14) поступает на концентрационные столы (15) и собирается в бункере (17). Хвосты концентрационных столов удаляются по желобу (16) на захоронение.

На рис.4.24 приведена аппаратная схема обогащения тонкозернистых урановых песков с установкой винтовых сепараторов для основной концентрации и для перечистных операций с последующей перечисткой коллективного концентрата на столах.



**Рис.4.24. Схема цепи аппаратов для обогащения тонкозернистых урановых песков:**  
 1 – скруббер – бутара; 2 – гидроциклон; 3 – основная концентрация на винтовых сепараторах; 4 - перечистка хвостов на винтовом сепараторе; 5 – концентрационный стол

Крупность урановых минералов в тонкозернистых песках составляет  $-0,25 + 0,074$  мм. В схеме предусмотрен гидроциклон (2) для удаления шламов мельче 0,05 мм.

### 4.3. Флотация

Флотация (означает: всплывание) основана на прилипанию частиц несмачивающихся минералов к пузырькам воздуха при аэрации пульпы и вынесении их этими пузырьками воздуха из объёма пульпы на поверхность в виде минерализованной пены. Частицы смачиваемых минералов остаётся в пульпе. Добавление к пульпе специальных флотореагентов усиливает или уменьшает природную смачиваемость минералов водой и тем самым регулирует скорость и избирательность процесса флотации. Под влиянием флотореагентов частицы ценных минералов приобретают свойство не смачиваться (гидрофобизируются) и становятся способными избирательно прилипать к пузырькам воздуха на разделе двух фаз. Современная классификация флотационных реагентов предусматривает разделение их в зависимости от назначения, механизма действия при флотации и строения вещества на следующие группы: собиратели, пенообразователи, регуляторы и флокулянты.

Реагенты - собиратели предназначены для повышения сродства поверхности частиц флотируемых минералов к воздуху (ксантогенаты, аэрофлоты или дитиофосфаты, меркаптобензотиазол, олеиновая кислота, таловое масло, алкил сульфаты и др.).

Реагенты – пенообразователи представляют собой поверхность – активные вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела вода – воздух (сосновое масло, циклогексанол, третичный гексиловый спирт и др.).

Реагенты – регуляторы – вещества, которые применяются для создания условий успешной селективной флотации различных минералов (серная кислота, плавиковая кислота, известь, сода, мебдный купорос, цинковый купорос, железный купорос, сернистый натрий и др.).

Синтетические флокулянты – представляют собой высокомолекулярные органические вещества (полиакриламид).

Понятно, что плотность минералов не имеет значения – флотироваться могут и тяжёлые, и лёгкие минералы.

Тонина помола и степень вскрытия минералов имеют важное значение для процесса флотации. Флотироваться (т.е. всплывать) частица может только тогда, когда суммарная плотность частицы и пузырька воздуха меньше плотности воды; в связи с этим размер флотируемых частиц не должен превышать 0,3 мм. При тонине помола выше 0,025 мм резко возрастает вязкость пульпы и падает скорость флотации. Поэтому самые тонкие фракции, как правило, попадают в хвосты. Для удовлетворительной флотации необходимо примерно 75%-ное вскрытие рудных минералов. Оптимальное содержание твёрдого в пульпе при флотации составляет 25 – 30%.

Флотационному способу обогащения поддаются сульфидные руды, минералы которых гидрофобны. Добавка коллекторов лишь усиливает их несмачиваемость, тогда как окисленные минералы (в данном случае пустая порода) гидрофильны, они не флотируются и остаются в пульпе (камерном продукте). Поскольку уран находится в рудах лишь в виде окислов и минералы пустой породы также состоят в основном из окисленных продуктов, то для флотационного обогащения урановых руд трудно подыскать коллектор, который способствовал бы гидрофобизации поверхности урановых минералов без воздействия на минералы пустой породы.

Флотацию минералов и руд урана применяют в следующих случаях:

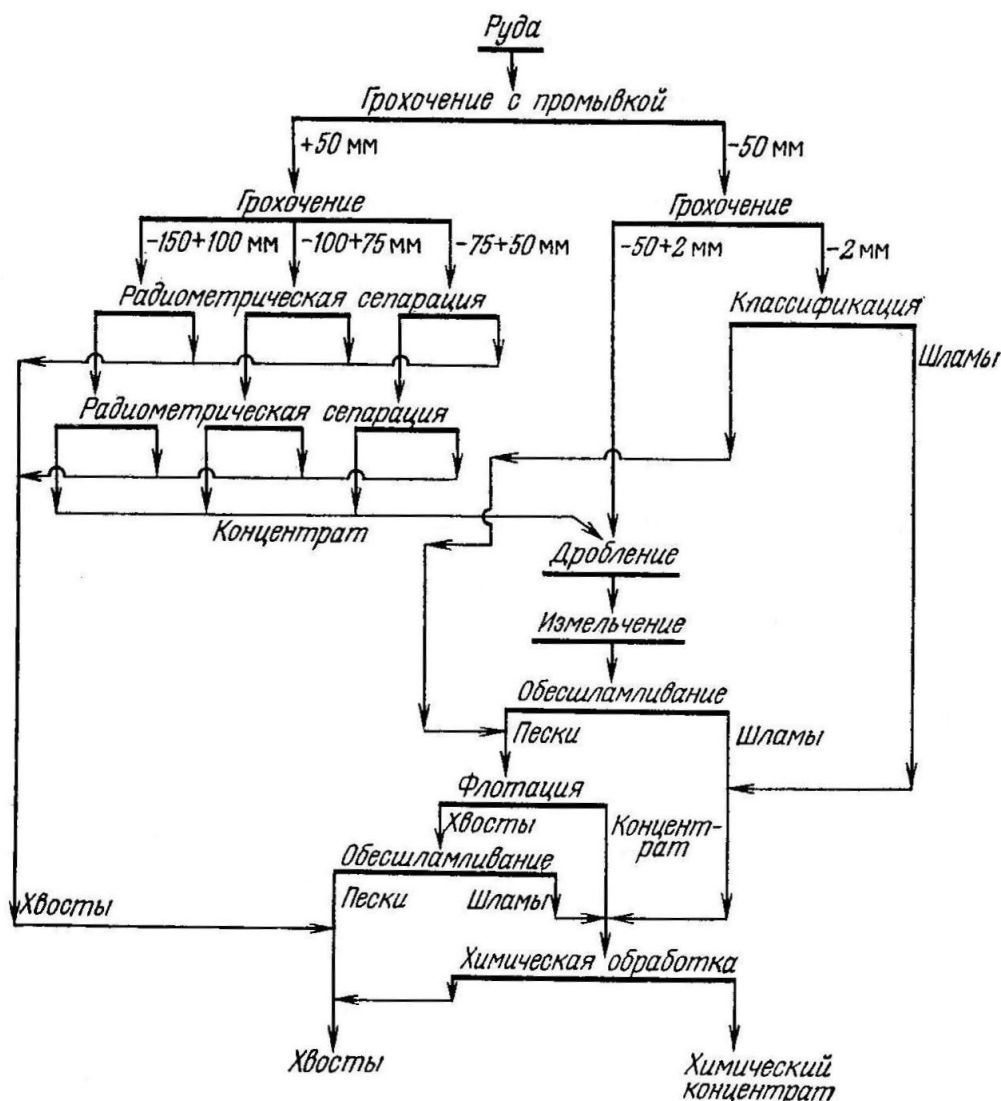
- флотация непосредственно из руды собственно урановых минералов (уранинита, настурана, давидита, тухолита, карнотита и др.) или носителей урана (фосфоритов, сланцев) с получением в камерном продукте отвальных хвостов;

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

- 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.4.25 приведена комплексная схема обогащения урановых руд с применением радиометрического, гравитационного и флотационного процессов.



**Рис.4.25. Технологическая схема комбинированного обогащения урановых руд на руднике Буа – Нуар (Франция)**

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.4.6.

Таблица 4.6

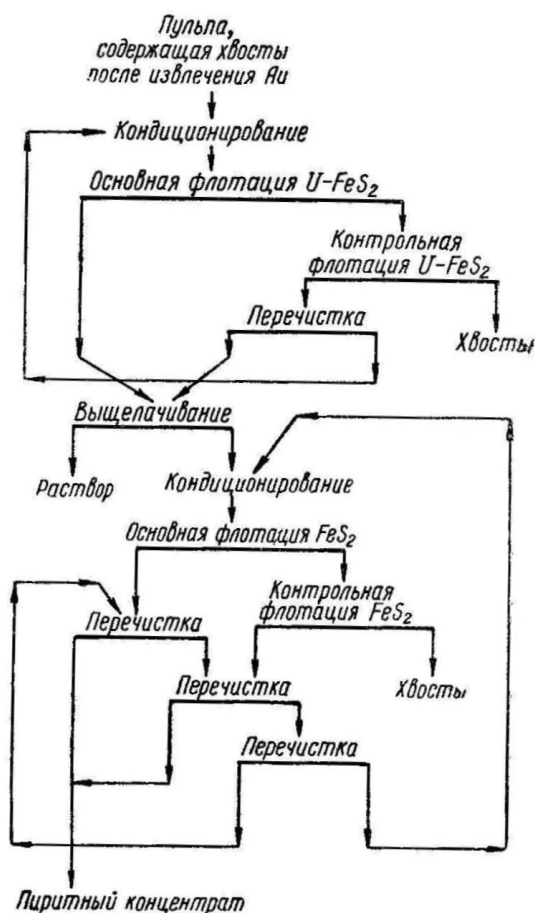
**Показатели флотационного обогащения урановой руды**

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 твёрдого в пульпе 30%; рН 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 Радיום – 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 %. Измельчённую руду сперва обогащают в тяжёлой 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 70-80%.

Рассмотрим пример использования флотации урана из хвостов золотоизвлекательной фабрики «Витватерсранд» (ЮАР). По принятой на этой фабрике технологической схеме (рис.4.26) 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.



**Рис.4.26. Технологическая схема флотационного обогащения уран – пиритных хвостов золотоизвлекательной фабрики «Витватерсранд» (ЮАР)**

Кондиционирование проводят путём 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 направляют на выщелачивание урана серной кислотой. Маточники выщелачивания урана после кондиционирования направляют на флотацию пирита. Пиритный концентрат используют для производства серной кислоты. В табл. 4.7 приведены показатели флотационного обогащения золото – урано – пиритной руды.

### Показатели флотационного обогащения золото – урано – 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

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. 4.27) напротив, сначала из руды выщелачивают серной кислотой уран, а из кека после выщелачивания флотируют сульфиды меди. 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 остаётся в осадке.

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

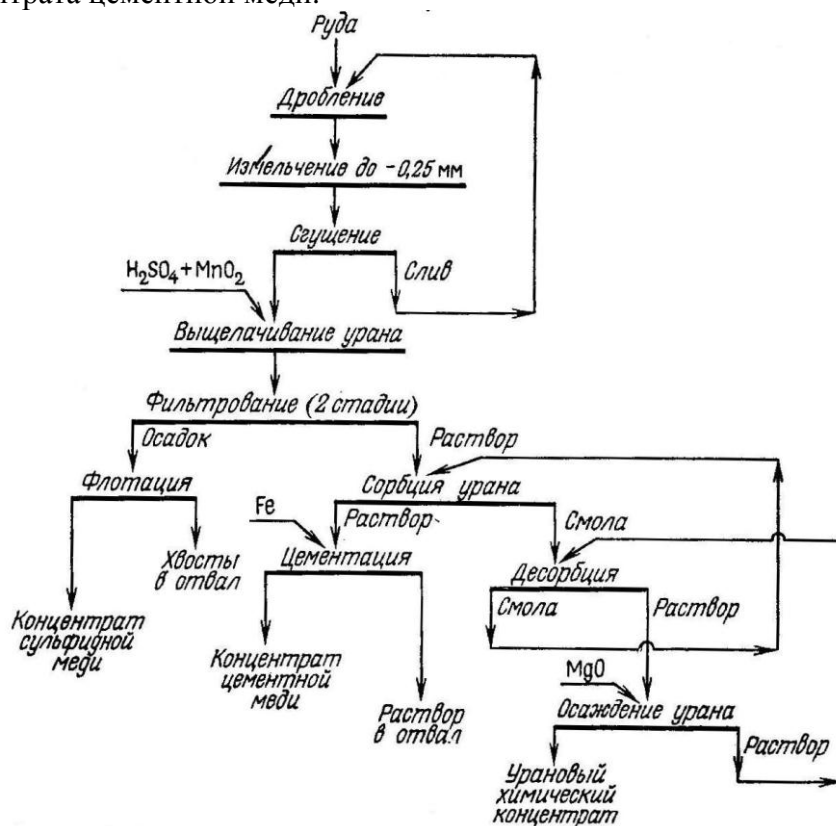


Рис. 4.27. Схема переработки медно-урановых руд месторождения Рам – Джангл (Австралия)

Сульфиды меди, оставшиеся в кеке от выщелачивания урана, флотируют с получением сульфидного медного концентрата. Предварительная сернокислотная обработка руды удаляет с поверхности сульфидов плёнки 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 (аэрация) для подъёма минеральных частиц в пенный слой;
- отстаивание минерализованной пены, образовавшейся на поверхности пульпы, с целью самопроизвольного удаления из неё механически увлечённых зёрен минералов пустой породы.

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

Флотационные машины состоят из чётного 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 подаётся принудительно, в результате создания импеллером гидравлического разряжения.

В зависимости от способов перемешивания и аэрации пульпы флотационные машины аппаратов, в том числе флотомашин с самоаэрацией (не требуется воздуходувка), с радиальными желобами (увеличивается фронт разгрузки пенного продукта), а также флотомашин с принудительной подачей воздуха и высокой степенью его диспергирования.

В табл. 4.8 приведён перечень флотационных машин, применяемых в практике обогащения. Флотомашин подразделяются на механические, пневмомеханические и пневматические.

В настоящее время мировые производители флотационных машин предлагают широкий ассортимент аппаратов. Перечень флотационных машин, применяемых в практике обогащения, приведён в табл. 4.9.

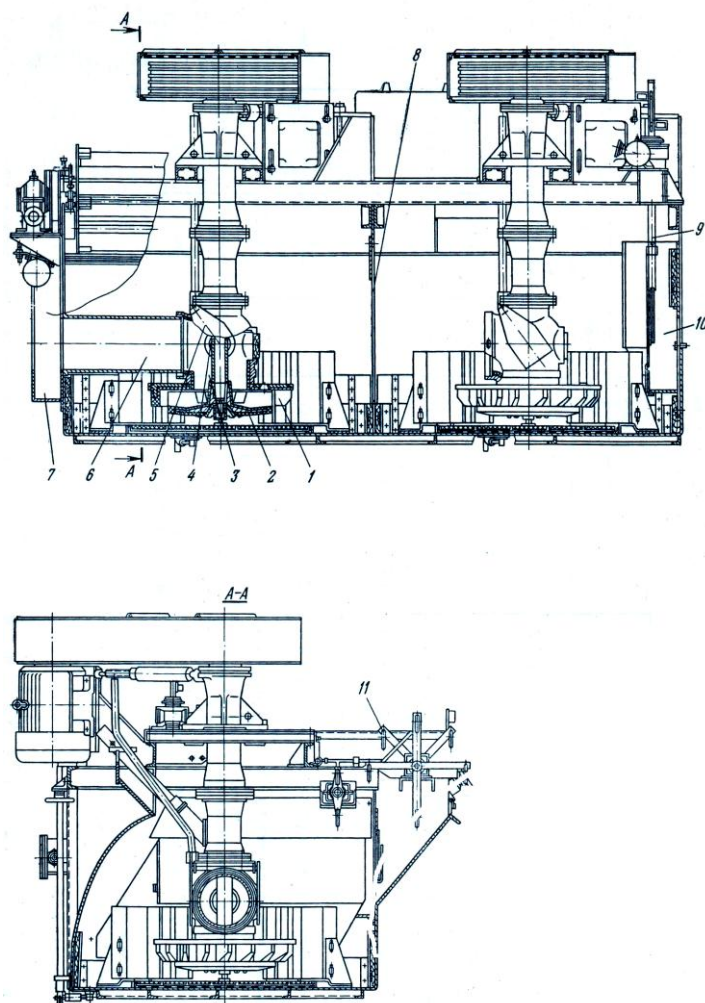
Таблица 4.8

**Перечень флотационных машин, применяемых в практике обогащения**

Механические машины	Пневмомеханические машины	Пневматические машины	
		с подачей воздуха через пористый материал	аэролифтные
Завод им. Котлякова «Механобр» «Денвер Суб –А» «Нэпп энд Бейтс» «Ведаг» «Гумбольт» «Фагергрин» «Бут» Завод им. Тельмана «Минемет» «Вормен»	ФПР «Денвер D – R» «Аджитейр» BFR Вейнинг» BCS	«Келлоу» «Мак – Интош»	«Форрестер» «Саусвестерн» АМФ – 2,5

Механические машины представляют собой камеру с перемешивающим устройством – импеллером, который одновременно осуществляет засасывание и дробление воздуха. Из

этого типа флотационных машин большое распространение получила машина «Механобр», рис. 4.28, которая состоит из квадратной камеры с установленным в ней блоком импеллера. Исходная пульпа поступает в камеру через приёмный карман, из которого по питающему трубопроводу засасывается вращающимся импеллером и его лопатками выбрасывается через статор в камеру. Одновременно в воздушную трубу импеллером засасывается воздух из атмосферы, который, проходя через импеллер и статор, дробится и, перемешиваясь с пульпой, заполняет камеру в виде мелких пузырьков. Воздушные пузырьки, насыщая пульпу, сталкиваются с взвешенными в ней минеральными частицами, в результате происходит избирательное прикрепление частиц ценных минералов к поднимающимся на поверхность пульпы воздушным пузырькам. По мере подъёма пузырьков на поверхности пульпы образуется минерализованная пена, которая затем снимается специальным устройством – пеногоном в желоб.

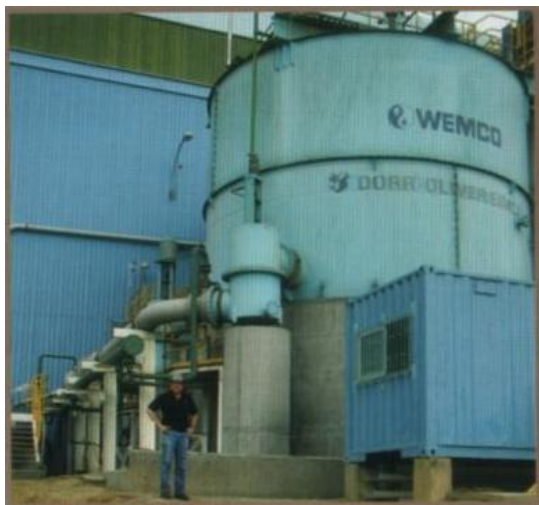


**Рис.4.28. Флотационная машина «Механобр»:**

1 – статор; 2 – импеллер; 3 – центральная труба; 4 – отверстие в центральной трубе для циркуляции пульпы; 5 – заслонка, регулирующая степень открытия отверстия; 6 – питающий трубопровод; 7 – приёмный карман; 8 – окно в межкамерной перегородке; 9 – шибер для регулирования уровня пульпы; 10 – разгрузочный карман; 11 – пеногон.

Пневмомеханические флотационные машины отличаются от машин механического типа тем, что в них импеллер вращается со скоростью, необходимой только для поддержания частиц минералов во взвешенном состоянии и тонкого диспергирования воздуха, в то время как сам воздух подаётся в машину от воздуходувки или вентилятора при избыточном давлении  $0,1 - 0,3 \text{ кгс/см}^2$ . Благодаря этому появляется точно регулировать расход воздуха по всему фронту флотации.

Пневматические флотационные машины отличаются от механических и пневмомеханических отсутствием блока перемешивания пульпы и засасывания воздуха. В машинах этого типа перемешивание пульпы производится подводимым воздухом, а диспергирование его – созданием в камере вихревых потоков пульпы. В свою очередь пневматические машины



подразделяются на аэролифтные (мелкие и глубокие), эжекторные и колонные. На рис.4.29 (а) показана крупнейшая в мире флотомашинка с камерой объёмом 257 м<sup>3</sup>, а на рис.4.29 (б) – общий вид цеха флотации.



шая в мире флотомашинка (а); общий вид цеха флотации (б)

а  
б  
Рис  
.4.2  
9.  
Кр  
уп-  
ней

В заключение раздела рассмотрим результаты некоторых исследований 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% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> из проб руды с содержанием 0,1% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. 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.

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 умягчённой 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 умягчённой 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;

рим  
по

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 pH 3,3-3,6 и содержании твёрдого 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 лёгких погонцов 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), причём 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 Широсоп и монодиоктилортофосфорной кислоты. В щелочной среде тухолит флотировали реагентом неофат 42-12, содержащего 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.

## ГЛАВА V. Теоретические основы выщелачивания урановых руд

### 5.1. Общие положения

Выщелачивание – процесс избирательного извлечения урана (или нескольких сопутствующих ему ценных компонентов) из руды, рудного концентрата или полуфабриката в водный раствор. Выщелачивание – гетерогенный процесс, в котором участвуют по меньшей мере две фазы: твёрдое вещество и раствор. При участии в процессе выщелачивания в качестве окислителя газа (кислорода или кислорода воздуха), гетерогенный процесс становится трёхфазным: твёрдое тело – жидкость – газ.

Главная цель выщелачивания урановых руд и рудных концентратов заключается в селективном растворении урановых минералов. Эффективность этого процесса определяется степенью извлечения урана в раствор, расходом реагентов на вскрытие, скоростью процесса и воздействием процесса на окружающую среду. Полного обнажения урановых минералов не требуется: если минерал вскрыт в одной плоскости, то этого достаточно для количественного извлечения урана при выщелачивании.

В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании урановых руд, различают следующие его виды. Выщелачивание с химической реакцией – это процесс, в результате которого уран, присутствующий в исходном сырье в составе малорастворимого соединения, переходит в хорошо растворимую форму. Это наиболее распространённый вид выщелачивания для урановых руд. Выщелачивание с образованием новой твёрдой фазы – это наиболее сложный вид выщелачивания, характерный для выщелачивания урана из фосфоритов, когда в процессе выщелачивания образуется новая твёрдая фаза – гипс, снижающая скорость диффузии.

В зависимости от химической природы выщелачивающего раствора (растворителя) процессы выщелачивания урана подразделяют на кислотные и карбонатные. Выбор реагента зависит от типа руды, характера урановых минералов и состава пустой породы. Такие первичные урановые минералы, как уранинит пегматитов, химически связанный с трудно растворимыми окислами, и отчасти настуран, трудно выщелачиваются карбонатами. Для вскрытия их требуется кислота, причём с высокой концентрацией. Все вторичные минералы урана при соблюдении определённых условий достаточно хорошо выщелачиваются и кислотами и карбонатными соединениями. При наличии в руде карбонатных минералов – кальцита и доломита, - расход серной кислоты резко повышается; в этом случае применяют карбонатные растворы.

На выбор выщелачивающего раствора влияет также стоимость реагентов и оборудования, способы окисления урана и стоимость окислителей, степень загрязнённости урановых продуктивных растворов примесями, способом последующего извлечения урана.

При выборе реагента для выщелачивания необходимо учитывать, что применение карбонатных реагентов требует более высокой степени измельчения руды (при агитационном выщелачивании), но растворы получаются значительно менее загрязнённые примесями металлов.

Для выщелачивания урановых руд чаще всего применяют серную кислоту, карбонат натрия (соду), бикарбонат натрия, карбонат аммония, бикарбонат аммония и бикарбонат магния. Часто в качестве окислителя в процессе сернокислотного выщелачивания используют азотную кислоту, реже – соляную кислоту. Самостоятельно азотная кислота применяется при выщелачивании богатых урановых концентратов. Наиболее дешёвым выщелачивающим реагентом является серная кислота, наиболее экологически безопасным – растворы карбонат – бикарбонатов натрия и аммония. Поскольку выщелачивание урана сопряжено с переработкой больших объёмов сырья, расход и стоимость выщелачивающих реагентов в значительной мере определяют себестоимость конечного продукта (иногда достигают 40% в калькуляции себестоимости).

В зависимости от характера электрохимических процессов, протекающих при выщелачивании урана, различают следующие его виды. Процесс, протекающий без изменения валентности урана и участвующих в реакции компонентов. Это относится к выщелачиванию шестивалентного урана в виде  $UO_3$ . Процесс, протекающий по окислительно-восстановительному механизму, характерен для выщелачивания четырёхвалентного урана в виде  $UO_2$ .

По методу контактирования твёрдой и жидкой фаз процессы выщелачивания разделяют на агитационные и перколяционные. При агитационном выщелачивании производится совместная агитация (перемешивание) смеси измельчённого материала (руды или концентрата) и выщелачивающего раствора. Перемешивание осуществляют либо электромеханической мешалкой в реакторе, либо воздухом с использованием аэрлифтного устройства в пачуке.

При перколяционном выщелачивании слой руды остаётся неподвижным, а выщелачивающий раствор просачивается через слой рудного материала. Процессы, подобные перколяции, проходят в случае кучного выщелачивания (КВ) и подземного выщелачивания (ПВ), когда процесс перколяции перенесён на место залегания руды.

Отметим, что термодинамика процесса выщелачивания урана не зависит от условий контактирования твёрдой и жидкой фаз, а вот кинетика (скорость) процесса существенно отличается: если в условиях агитационного выщелачивания процесс длится несколько часов, то в условиях ПВ он растянут на месяцы.

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

Выщелачивание урана очень важный, но не конечный процесс в технологической цепочке получения готовой продукции. После выщелачивания урана в агитационном режиме следует операция разделения пульпы либо фильтрованием, либо декантацией. Условия проведения процесса выщелачивания порой очень существенно отражаются на свойствах образующихся пульп. Например, повышение концентрации серной кислоты при выщелачивании урансодержащих фосфоритов приводит к повышению скорости и полноты извлечения урана в раствор, но фильтруемость образующегося фосфогипса при этом резко снижается.

Поэтому гидрометаллургу при выборе оптимальных условий выщелачивания следует учитывать и то, как выбранные режимы отразятся на последующих операциях. Или другой пример. При кучном или подземном выщелачивании урана серной кислотой установлено, что добавка в выщелачивающий раствор азотной кислоты приводит к заметному повышению извлечения урана. Однако чрезмерное повышение концентрации нитрат-ионов в продуктивных растворах приводит к снижению показателей сорбционного извлечения из них урана. В этом случае необходимо также найти оптимальную концентрацию нитрат – ионов.

Выщелачивание урана – классический гетерогенный процесс, на полноту и скорость протекания которого оказывают влияние многие факторы: концентрация реагентов, температура, отношение Т:Ж, крупность руды, концентрация окислителей и др., влияние которых будет рассмотрено ниже.

## 5.2. Термодинамика выщелачивания урана

### 5.2.1. Связь между расходом реагента и константой равновесия

При выщелачивании урана в раствор переходят соединения урана, которые образуются в результате химической реакции. Возможность осуществления процесса и минимальный расход реагентов, необходимый для полного извлечения урана в раствор, определяется величиной константы равновесия реакции. Покажем это на примере выщелачивания трёхокси урана раствором серной кислоты:



Равновесие реакции устанавливается при соотношении концентраций продукта и реагента в растворе

$$K_C = [\text{UO}_2\text{SO}_4] / [\text{H}_2\text{SO}_4],$$

где  $K_C$  – концентрационная константа равновесия.

Таким образом, после достижения равновесия в растворе должна остаться неизрасходованная серная кислота:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{РАВН}} = 1 / K_C [\text{UO}_2\text{SO}_4]_{\text{РАВН}},$$

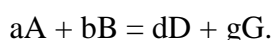
т.е. избыток серной кислоты на 1 г-атом урана равен

$$[\text{UO}_2\text{SO}_4]_{\text{ИЗБ}} = 1 / K_C.$$

Общий расход серной кислоты, с учётом стехиометрии реакции и необходимого избытка, составит:  $[\text{UO}_2\text{SO}_4]_{\text{ОБЩ}} = 1 + 1 / K_C$  г-молей на 1 г-атом урана в трёхокси урана. Другими словами, чтобы рассчитать общий расход серной кислоты, необходимо знать величину концентрационной константы равновесия.

### 5.2.2. Экспериментальное определение константы равновесия

Константы равновесия реакций выщелачивания урана могут быть определены экспериментально. Константа равновесия реакции выщелачивания в общем виде может быть представлена в виде:



Константа равновесия этой реакции равна

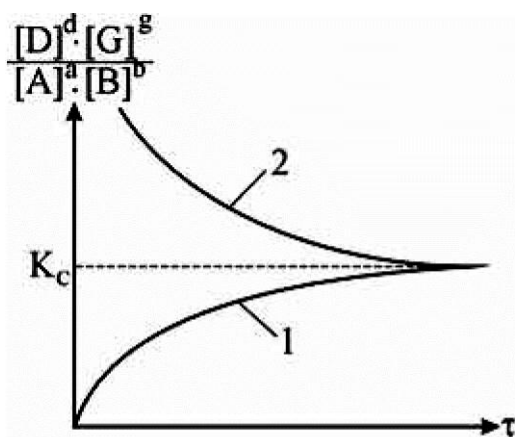
$$K_P = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b} = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_D^d \gamma_G^g}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K_C \frac{\gamma_D^d \gamma_G^g}{\gamma_A^a \gamma_B^b},$$

где  $a_i$  и  $\gamma_i$  – активности и коэффициенты активности веществ после установления равновесия;

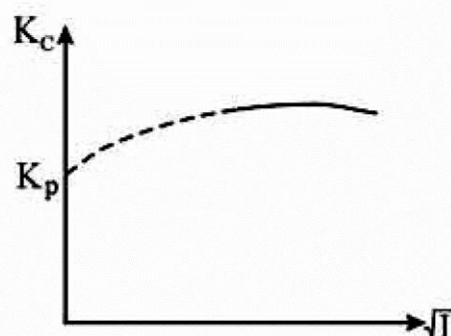
[ ] – концентрация вещества;

$K_C$  – концентрационная константа равновесия.

Для экспериментального определения константы равновесия берут некоторое количество исходных веществ и затем, поддерживая систему при постоянной температуре, фиксируют изменение во времени концентраций исходных и конечных веществ до установления равновесия. Равновесие достигается при соотношении концентраций  $[D]^d \cdot [G]^g / [A]^a \cdot [B]^b$ , равном  $K_C$  (рис.5.1).



**Рис. 5.1. Определение концентрационной константы равновесия:** 1- прямая реакция; 2 – обратная реакция



**Рис.5.2. Зависимость  $K_C$  от ионной силы раствора  $I$**

Поскольку постоянной является истинная термодинамическая константа равновесия  $K_p$ , а коэффициенты активности зависят от концентрации веществ в растворе и ионной силы раствора, величина  $K_C$ , определяемая экспериментально, зависит от начальных концентраций реагирующих веществ. Для перехода от  $K_C$  к  $K_p$  необходимо знать либо величины коэффициентов активности, либо определить  $K_C$  в условиях, когда коэффициенты активности равны 1. В этом случае  $K_C = K_p$ , что возможно при очень низких концентрациях реагирующих веществ. С этой целью экспериментально изучают зависимость  $K_C$  от ионной силы раствора. строят зависимость  $K_C = f(I^{0.5})$  и экстраполяцией к  $I=0$  находят  $K_p$  (рис. 5.2).

Нужно отметить, что для расчёта расхода реагентов необходимо знать не истинную а концентрационную константу равновесия. Экспериментальное определение  $K_p$  необходимо для последующего расчёта энтальпии и энтропии.

### 5.2.3. Методы расчёта константы равновесия

*Расчёт константы равновесия по известным  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ .* Поскольку концентрационная и термодинамическая константы равновесия обычно имеют близкие значения, для предварительной оценки расхода реагентов вместо  $K_C$  можно использовать  $K_p$ . Значение последней можно найти расчетным путем по известным величинам термодинамических функций веществ, участвующих в реакции: изменению энергии Гиббса,  $\Delta G^0$  энтальпии  $\Delta H^\circ$  и энтропии  $\Delta S^\circ$ . Как известно из химической термодинамики, связь между константой равновесия  $K_p$  и  $\Delta G^\circ$  при температуре  $T$  выражается соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтальпии и энтропии уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

Значение  $\Delta G_T^\circ$  можно рассчитать, если известны стандартные величины  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  и зависимость теплоемкостей от температуры.

Так как

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

и

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

то

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

или после преобразований

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}.$$

Последний член в правой части уравнения представляет собой поправку на отклонение  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  от стандартных значений. Величину поправки можно вычислить с помощью специальных вспомогательных таблиц, предложенных М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом (эти таблицы приведены в большинстве справочных изданий по физической химии).

При отсутствии стандартных значений термодинамических функций для отдельных веществ, участвующих в реакции, в ряде случаев возможна их приближенная оценка методами, рассмотренными в соответствующих руководствах.

При больших отрицательных значениях  $\Delta G^\circ$  (10 ккал/моль и более) константа равновесия реакции очень велика, и реакция практически необратима. Большие положительные значения  $\Delta G^\circ$  (более 10 ккал/моль) свидетельствуют о том, что реакция в обычных условиях (без удаления одного из продуктов) практически не идет, так как величина  $K_p$  очень мала. Например, при 298 К и  $\Delta G^\circ = 10$  ккал/моль

$$\lg K_p = -\frac{10000}{4,576 \cdot 298} = -7,6;$$

$$K_p = 10^{7,6}, \text{ а при } \Delta G^\circ = +20 \text{ ккал/моль, } K_p = 10^{15,2}.$$

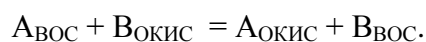
Однако при относительно небольших положительных значениях  $\Delta G^\circ$  реакции (от 0 до 2-4 ккал/моль) не следует делать вывод о невозможности ее протекания. Реакция будет иметь место, но с малым выходом (так, при  $\Delta G^\circ = +3$  ккал/моль  $K_p = 10^{-2,2}$ ).

*Расчет констант равновесия реакций, сопровождающихся образованием малорастворимого твердого продукта.* При вычислении константы равновесия реакции по справочным данным  $\Delta G_{298}^\circ$ ,  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  необходимо помнить, что погрешность в определении последних обычно довольно велика (порядка  $\pm 2-4$  ккал/моль) для  $\Delta G$  и  $\Delta H$ , что ведет к большой относительной ошибке расчетов при малых значениях  $\Delta G^\circ$  реакции. Поэтому, если  $\Delta G^\circ$  или  $\Delta H^\circ$  исходных веществ и продуктов имеют большую абсолютную величину, а их разность –  $\Delta G^\circ$  или  $\Delta H^\circ$  реакции – не превышает нескольких килокалорий на 1 моль, результаты расчетов нельзя считать достоверными. В подобных случаях приходится искать другие способы расчета  $K_p$  исходя из сущности процесса.

Например, в случае реакций, сопровождающихся образованием нерастворимого продукта, условием равновесия реакции можно считать отсутствие растворения или осаждения из раствора твердых веществ – исходного и продукта реакции. Это условие выполняется, если произведения активностей в растворе ионов, на которые диссоциируют малорастворимые соединения, равны произведениям растворимости этих соединений. Можно показать, что для подобных реакций  $K_p = L_{исх} / L_{прод}$  (где – L произведение растворимости).

*Расчет констант равновесия по известным значениям электрохимических потенциалов.* Если в процессе выщелачивания протекает окислительно-восстановительная реакция, ее константу равновесия можно определить по данным о значениях электрохимических потенциалов.

Реакцию между восстановленной формой А и окисленной формой В представим в виде:



Потенциал каждого из электродов относительно стандартного водородного определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]^a [H^+]^m}{[\text{восст.}]^b}$$

$E$  – окислительно-восстановительный потенциал, В;

$E^0$  – нормальный окислительно-восстановительный потенциал, В ;

$R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град. или 1,986 кал/моль·град.;

$T$  – абсолютная температура раствора,  $^{\circ}\text{K}$ ;

$n$  - число теряемых или приобретенных электронов;

$F$  – число Фарадея, равное 96500 Кулонов или 23050 кал/В·г-экв;

[окисл.] – концентрация окислителя, г-ион/л;

[восст.] – концентрация восстановителя, г-ион/л;

$[H^+]$  - концентрация ионов водорода, г-ион/л;

$a, b, m$  – выражают численные значения коэффициентов при окислителе, восстановителе и ионах водорода.

Если в реакции окисления-восстановления ионы  $H^+$  участия не принимают, то при расчетах  $[H^+]^m$  из формулы исключается.

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, при  $T=298^{\circ}\text{K}$  ( $+25^{\circ}\text{C}$ ) уравнение примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}]^a [H^+]^m}{[\text{восст.}]^b}$$

Для нахождения электродвижущей силы процесса (ЭДС) нужно из величины нормального потенциала окислителя вычесть величину нормального потенциала восстановителя.

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}$$

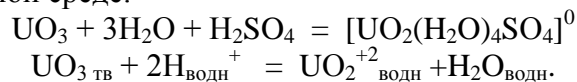
Положительное значение ЭДС указывает на то, что реакция будет протекать.

Поскольку входящее в уравнение соотношение равновесных активностей равно  $K_p$ , а разность стандартных потенциалов — стандартной электродвижущей силе электрода ЭДС, получим уравнение

$$RT \ln K_p = nF \cdot (\text{ЭДС}).$$

#### 5.2.4. Конкретные примеры по термодинамике процессов выщелачивания

*Пример 1.* Рассчитать изобарно-изотермический потенциал реакции выщелачивания  $\text{UO}_3$  серной кислотой. В кислой среде:

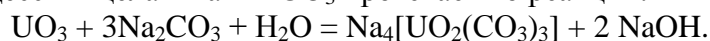


Изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитаем по формуле:

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

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

*Пример 2.* Определить возможность протекания реакции выщелачивания  $\text{UO}_3$  содой. В карбонатной среде процесс выщелачивания  $\text{UO}_3$  протекает по реакции:



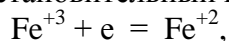
Реакция идет с образованием хорошо растворимого в воде, устойчивого ( $K_{уст}=5,9 \cdot 10^{22}$ ) комплексного соединения, что свидетельствует о ее благоприятном протекании.

*Пример 3.* Возможна ли реакция выщелачивания  $UO_2$  разбавленной серной кислотой при нормальных условиях. Из уравнения:

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

следует, что при  $[U^{+4}]=0,01$  моль и  $[H^+]=0,01$  моль,  $\Delta G = +12,54$  кДж/моль (+3 ккал/моль). Значение изобарно-изотермического потенциала имеет положительное значение, следовательно, в этих условиях растворения  $UO_2$  с участием  $H^+$  не происходит.

*Пример 4.* В процессе выщелачивания урана в качестве окислителя часто используют ионы  $Fe^{+3}$ . Вычислить окислительно-восстановительный потенциал реакции:



если  $[Fe^{+3}]=0,005$  г-ион/л;  $[Fe^{+2}]=0,1$  г-ион/л, и как изменится  $E$  при изменении соотношений

$$\left[ \frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} \right] = \frac{1}{10} = 10^{-1} \quad \text{и} \quad \left[ \frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} \right] = \frac{100}{0,1} = 10^3$$

Окислительно-восстановительные потенциалы зависят от температуры, концентрации окислителя, восстановителя и рН среды.

Для решения воспользуемся уравнением Нернста. Из таблицы нормальных окислительно – восстановительных потенциалов находим  $E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^0 = 0,77$  В.

Пользуясь формулой, рассчитываем:

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,005}{0,1} = 0,695 \text{ В}$$

$$E_1 = 0,771 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,771 - 0,059 = 0,712 \text{ В}$$

$$E_2 = 0,771 + 0,059 \lg 10^3 = 0,771 + 0,059 \cdot 3 = 0,948 \text{ В}$$

*Пример 5.* В процессе выщелачивания урана в качестве окислителя иногда используют перманганат калия. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал реакции, выражаемой уравнением



Если рН=1, а  $[MnO_4^-] = [Mn^{+2}] = 1$  г-ион/л

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{+2}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]}$$

Из таблицы нормальных окислительно – восстановительных потенциалов находим  $E_{MnO_4^-/Mn^{+2}}^0 = 1,52$  В; напомним, что рН=1 соответствует  $[H^+]=10^{-1}$  г-ион/л.

$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,43 \text{ В}$$

Нетрудно подсчитать, что увеличение рН системы до рН = 2 и рН = 3, приведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала до  $E=1,33$  В и  $E=0,954$  В соответственно.

На этом примере видно, что, изменяя рН системы, можно уменьшать или увеличивать  $E$ , что дает возможность проводить желаемые реакции окисления-восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

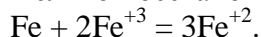
*Пример 6.* Произойдет ли химическая реакция, если в раствор сульфата железа (+3) добавить железных стружек.

Для определения направления той или иной реакции окисления-восстановления необходимо найти экстродвижущую силу реакции (ЭДС). Для нахождения ЭДС нужно из величины нормального потенциала окислителя вычесть величину нормального потенциала восстановителя.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0$$

Потенциальное значение ЭДС указывает на то, что реакция будет протекать.

Уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции



Здесь восстановителем является железо, а окислителем ионы  $\text{Fe}^{+3}$ . Из таблицы нормальных окислительно-восстановительных потенциалов находим

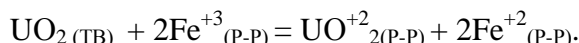
$$E^0_{\text{окисл.}} (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = +0,771 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{восст.}} (\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}) = -0,440 \text{ В},$$

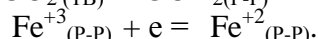
$$\text{ЭДС} = +0,771 - (-0,440) = +1,221 \text{ В}.$$

Следовательно, протекание реакции возможно.

*Пример 7.* Выщелачивание  $\text{UO}_2$  с использованием в качестве окислителя ионов  $\text{Fe}^{+3}$  протекает по реакции



Рассчитать константу равновесия реакции. Представленную реакцию можно представить как сумму двух электродных процессов:



Из таблицы нормальных окислительно-восстановительных потенциалов находим

$$E^0_{\text{окисл.}} (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = +0,771 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{окисл.}} (\text{UO}_2/\text{UO}^{+2}_2) = +0,427 \text{ В}.$$

Учитывая, что ионы  $\text{Fe}^{+3}$  в реакции выполняют роль окислителя, а  $\text{UO}_2(\text{ТВ})$  – роль восстановителя, находим ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}} = 0,771 - 0,427 = 0,344 \text{ В}.$$

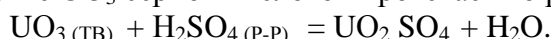
Для расчёта константы равновесия используем формулу

$$\lg K_p = n \cdot F \cdot \text{ЭДС} / 2,3RT.$$

Подставив значения  $n=2$ ,  $F=23050$  кал/В·г-эquiv,  $\text{ЭДС} = 0,344$  В,  $R = 1,986$  кал/моль·град и  $T=298^0\text{К}$ , получим

$$\lg K_p = 11,65; \quad K_p = 4,47 \cdot 10^{11}.$$

*Пример 8.* Выщелачивание  $\text{UO}_3$  серной кислотой протекает по реакции



Рассчитать константу равновесия реакции при  $25^0\text{С}$ . Из справочной литературы находим:

Вещество	$\text{UO}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\Delta G^0$ , Дж/моль	-1728375	-237130	-1143400	-691279

Определяем изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса) реакции по формуле  $\Delta G^0_{\text{РЕАК}} = \Delta \Sigma (\text{продуктов реакции}) - \Delta \Sigma (\text{исходных веществ}) = -1728375 - 237130 - (-1143400 - 691279) = -130836$  Дж/моль.

Из химической термодинамике связь между  $K_p$  реакции и  $\Delta G^0$  реакции определяется из выражения

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Отсюда  $\ln K_p = -(-130836)/8,314 \cdot 298 = 52,8$ ;  $K_p = 8,48 \cdot 10^{22}$ .

*Пример 9.* Выщелачивание  $\text{UO}_2$  с использованием в качестве окислителя пиролюзита протекает по реакции



Рассчитать константу равновесия реакции. Из справочной литературы находим:

Вещество	$\text{UO}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{MnO}_2$	$\text{MnSO}_4$
$\Delta G^0$ , Дж/моль	-1728375	-237130	-1032900	-691279	466800	956600

Определяем изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса) реакции по формуле

$$\Delta G^0_{\text{РЕАК}} = \Delta \Sigma (\text{продуктов реакции}) - \Delta \Sigma (\text{исходных веществ}) = -1728375 - 2 \cdot 237130 - 956600 - (-1032900 - 2 \cdot 691279 - 466800) = -276977 \text{ Дж/моль.}$$

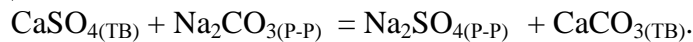
Из химической термодинамики связь между  $K_p$  реакции и  $\Delta G^0$  реакции определяется из выражения

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

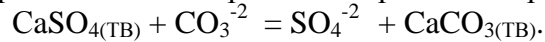
Отсюда

$$\ln K_p = -(-276977)/8,314 \cdot 298 = 111,8; K_p = 3,54 \cdot 10^{48}.$$

*Пример 10.* Некоторые урановые руды в качестве примеси содержат сульфат кальция. При карбонатном выщелачивании урана из этих руд часть соды будет расходоваться на реакцию с сульфатом кальция:



Определить константу равновесия этой реакции. Представим реакцию в ионном виде:



Произведение растворимости твёрдых продуктов:

$$L_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{+2}} \cdot a_{\text{SO}_4};$$

$$L_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{Ca}^{+2}} \cdot a_{\text{CO}_3},$$

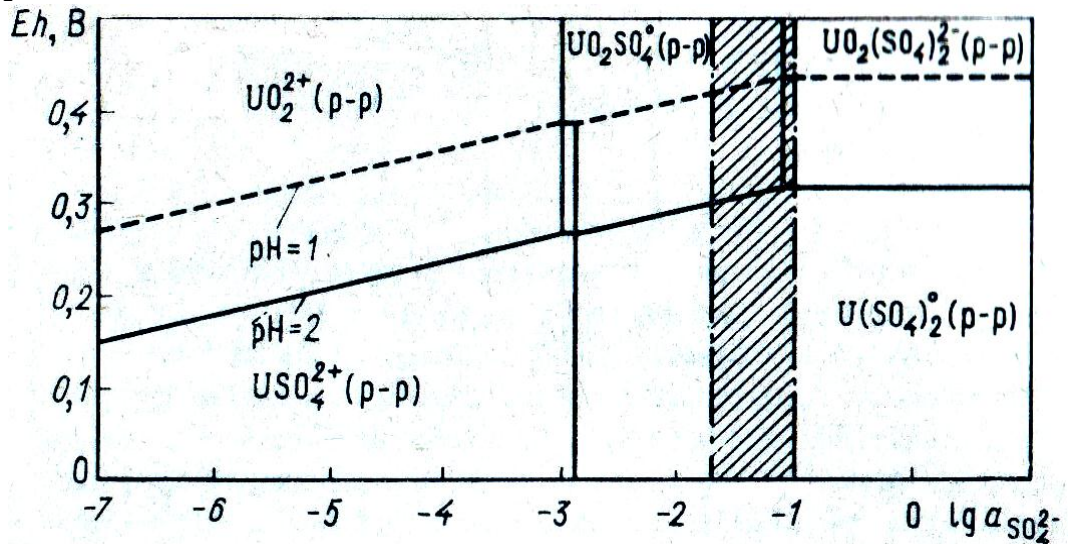
где  $a$  – термодинамические активности ионов.

Константу равновесия выразим через известные соотношения, и подставим значения произведений растворимости из справочной литературы:

$$K_p = a_{\text{SO}_4} / a_{\text{CO}_3} = L_{\text{CaSO}_4} / L_{\text{CaCO}_3} = 6,1 \cdot 10^{-5} / 9,9 \cdot 10^{-9} = 6,24 \cdot 10^3.$$

### 5.2.5. Диаграммы Eh – pH полей устойчивости соединений урана

Диаграммы, приведённые на рис.5.3 и 5.4 составлены применительно к условиям сернокислотного подземного выщелачивания (ПВ) урана. На диаграмме, построенной в координатах  $\lg a_{\text{SO}_4} - \text{Eh}$  (рис.5.3) отражено распределение различных форм растворённого урана (в отсутствие твёрдой фазы) для pH, равных 2 и 1. В окислительной обстановке при активности сульфат – иона более  $10^{-3}\text{M}$  уранил – ион  $\text{UO}^{2+}_2$  уступает место незаряженной частице – моносulfату уранила  $\text{UO}_2\text{SO}_4^0$ , которая при дальнейшем увеличении концентрации сульфат-иона в системе (при  $a_{\text{SO}_4} > 10^{-1,13}$ ) сменяется двухзарядным анионом – дисульфат – уранилом  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ .



**Рис. 5.3.** Диаграмма полей преобладания растворимых соединений урана в сернокислых растворах: при pH 2 и pH 1 в зависимости от активности сульфат – иона и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) среды

В восстановительных условиях преобладают сульфатные комплексы четырёхвалентного урана: моносulfат урана  $\text{USO}_4^{2+}$  и нейтральная частица дисульфатурана  $\text{U}(\text{SO}_4)_2^0$ .

Граница между полями их преобладания соответствует активности сульфат – иона, равной  $10^{-2,87}M$ .

На рис.5.3 заштрихована сравнительно узкая зона, характеризующая условия сернокислотного ПВ урановых руд с использованием серной кислоты при концентрации сульфат – иона от 0,1 до 1,0 M (10 – 100 г/л  $H_2SO_4$ ). Эта зона расположена вблизи границы комплексов  $UO_2(SO_4)^{2-}_2$  и  $UO_2SO_4^0$ . В восстановительной обстановке эта область целиком находится внутри поля дисульфатурана  $U(SO_4)_2^0$ .

Линия, разделяющая растворённые соединения шести – и четырёхвалентного урана, наклонена на диаграмме влево. Это означает, что при увеличении концентрации  $H_2SO_4$  при постоянном значении окислительно-восстановительного потенциала (Eh) сульфатные комплексы урана (IV) частично вытесняют соединения уранила, т.е. происходит восстановление урана в растворе. Тот же эффект имеет место при снижении pH (рис. 5.4). Таким образом, вопрос о том, какая валентность урана в растворе  $H_2SO_4$  будет преобладающей, решается в зависимости от Eh, pH среды и активности иона  $SO_4^{2-}$ . Низкие значения Eh, pH и высокая концентрация  $SO_4^{2-}$  способствует устойчивости урана (IV) в рассматриваемых растворах.

На рис.5.4 показаны расчётные поля преобладания растворённых соединений урана (IV) и урана (VI) в равновесии с твёрдыми фазами - природной гидратированной гидроокисью уранила – скупитом  $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$  (к) и окислом  $UO_2$  (к), являющимся стехиометрическим аналогом природных уранинитов, настуранов и урановых черней.

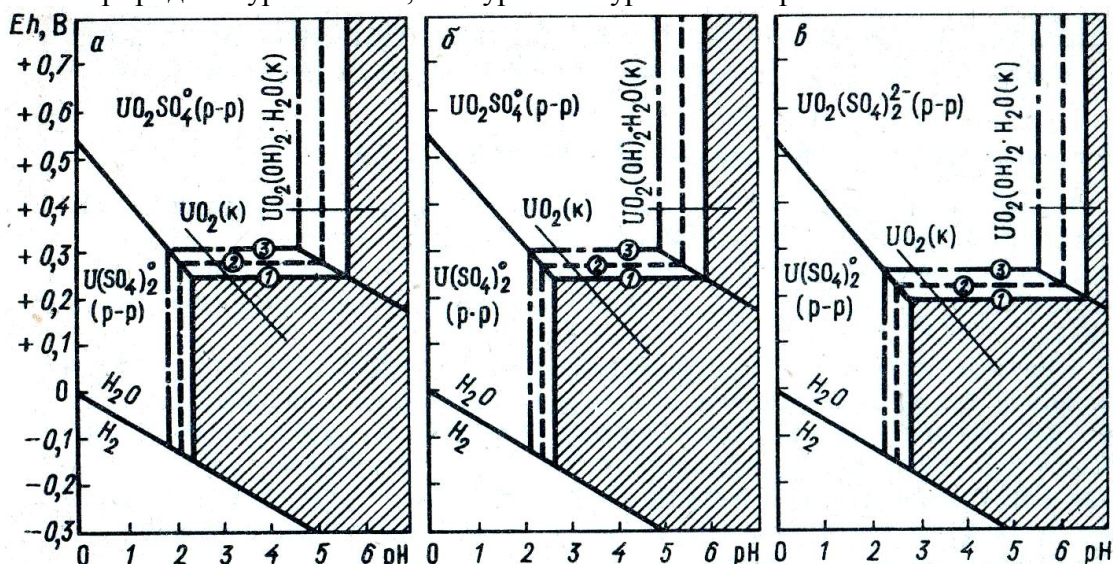


Рис.5.4. Диаграмма в координатах Eh - pH полей устойчивости соединений урана в сернокислых растворах (температура  $25^0C$ ):  
а – 10 г/л  $H_2SO_4$ ; б - 50 г/л  $H_2SO_4$ ; в - 100 г/л  $H_2SO_4$ .

Распространение названных кристаллических фаз ограничено правыми частями диаграмм, отвечающими обстановке нейтрализации сернокислых растворов. В условиях же сильноокислой среды в присутствии сульфат – иона уран обладает растворимостью, почти не зависящей от окислительно-восстановительного потенциала (Eh).

Как следует из диаграмм (рис.5.4), значение pH гидролиза сульфатных комплексов урана (VI) на несколько единиц превышает значение, характеризующее сульфатные комплексы урана (IV). Первое из них находится в диапазоне 4,69 – 6,54, второе – в диапазоне 1,92 – 2,76. Следовательно, при нейтрализации более устойчивы сульфатные комплексы уранила, чем сульфатные комплексы урана (IV). Иными словами, только при окислительном характере сернокислого раствора уран сохраняется в растворённом состоянии при переходе от сильноокислой обстановки к умеренно кислой. Поэтому добавка окислителя при сернокислотном выщелачивании целесообразна. Осаждение урана при нейтрализации растворов происходит тем легче, чем ниже концентрация в них сульфат – иона и выше концентрация ура-

на, отсюда следует, что многократное использование при ПВ растворов без извлечения из них урана отрицательно влияет на эффективность его выщелачивания из недр.

На основании изложенного можно заключить, что при сернокислотном ПВ урана pH продуктивных растворов не должен превышать 1,8. Исходная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> зависит от многих факторов: минеральных форм урана, минерального состава руд и вмещающих пород, их кислотоёмкости и др.

### 5.3. Кинетика выщелачивания урана

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

- 1) диффузионный перенос реагента к поверхности твёрдой фазы через слой жидкости, примыкающей к поверхности;
- 2) диффузионный перенос реагента через слой твёрдого продукта, образовавшегося в результате реакции;
- 3) химическая реакция на поверхности выщелачиваемого вещества;
- 4) диффузионный перенос растворённого вещества от поверхности реакции через слой твёрдого продукта реакции;
- 5) диффузионный перенос растворённого продукта реакции через слой жидкости, примыкающей к поверхности твёрдой фазы.

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

В гидрометаллургии 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 объёма раствора к поверхности минералов. В этом случае скорость процесса выщелачивания описывается известным уравнением диффузии Фика:

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

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

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

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

где C<sub>1</sub>- концентрация в объёме пульпы; C<sub>2</sub>- концентрация на внутренней поверхности;  $\delta$ - толщина диффузионного слоя.

В это уравнение не входит значение скорости самой химической реакции взаимодействия растворимого 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.5.1).

Таблица 5.1

#### Значения D (порядок) для внешней и внутренней диффузии

Ионы	D, см <sup>2</sup> /сек	
	внутренняя диффузия	внешняя диффузия
Одновалентные	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-7</sup>	3·10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-5</sup>
Двухвалентные	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-8</sup>	5·10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-6</sup>
Трёхвалентные	10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-5</sup>

Важнейшей кинетической характеристикой всех химических процессов, включая процесс выщелачивания, является *энергия активации*. Напомним, что энергия активации – это энергия, необходимая для активирования исходных частиц, обеспечивающих их участие в реакции. Энергия активации является основным фактором, определяющим скорость реакции.

Связь константы скорости химической реакции ( $K_X$ ) и энергией активации ( $E$ ) гетерогенных реакций описывается уравнением

$$K_X = A \cdot \exp(-E/RT),$$

где  $E$  – предэкспоненциальный множитель.

Если энергия активации гетерогенного 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. В промежуточной области гетерогенный процесс выщелачивания лимитируется как диффузией, так и химическим процессом на границе твёрдая фаза – жидкость. Конкретно для процесса выщелачивания урана это означает следующее. Если в процессе исследования скорости выщелачивания урана будет установлено, что энергия активации составила величину 5-20 кДж/моль, то это означает, что процесс протекает в кинетической области, то есть скорость его зависит прежде всего от температуры, давления и концентрации растворителя. Если же в процессе исследования скорости выщелачивания урана будет установлено, что энергия активации составила величину 50 -200 кДж/моль, то это означает, что процесс протекает в диффузионной области, и лимитируется скоростью перемешивая фаз.

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

$$d \ln K_p / dT = E / RT^2,$$

где  $K_p$  – константа скорости реакции;  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $T$  – абсолютная температура,  $^{\circ}K$ ;  $R$  – газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль · град.

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

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

где  $R$  – газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль · град;  $N_A$  – число Авагадро,  $6,02252 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $T$  – абсолютная температура,  $^{\circ}K$ ;  $\eta$  – вязкость среды, Н·с/м $^2$ ;  $r$  – радиус частиц, м.

Если температурный коэффициент скорости химической реакции  $\gamma_x = 2-4$  (т.е. при повышении температуры на  $10^{\circ}$  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  $10^{\circ}$  увеличивает скорость процесса всего в 1,1-1,4 раза).

Для условий кучного и подземного выщелачивания урана воздействие на температуру процесса в производственных условиях невозможно.

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  $\eta$  – вязкость пульпы;  $\eta_0$  – вязкость жидкой фазы пульпы;  $f$  – удельный объём тонкой шламовой фракции. Выход шламов зависит от минералогического состава руды и сильно возрастает при наличии в руде легкоизмельчающихся минералов, например лимонита  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , каолинита  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ . Следовательно, для руд определённого 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 щёлочность процесса определяются из экономических соображений.

Чтобы уменьшить толщину диффузионного слоя ( $\delta$ ), отрицательно влияющую на скорость выщелачивания, необходимо осуществлять интенсивное перемешивание пульпы с помощью мешалок различных конструкций или организационного воздушного перемешивания (пачуки). Это используется для условий агитационного выщелачивания.

При агитационном выщелачивании есть ещё фактор - плотность пульпы. Плотность пульпы зависит от состава руды и концентрации реагента. Однако практические пределы применяемых плотностей ограничены, с одной стороны (густые пульпы) нетранспортабельностью пульп, а с другой стороны (чрезмерно жидкие пульпы)- большим объёмом и расходом реагентов.

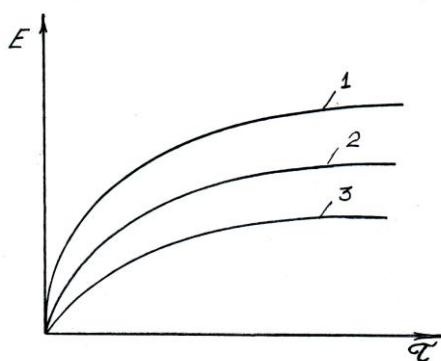
При выщелачивании с участием газообразных реагентов необходимо иметь в виду, что увеличение давления повышает их концентрацию, и, следовательно, и скорость реакции.

Скорость окисления (восстановления) минералов подчиняется уравнению

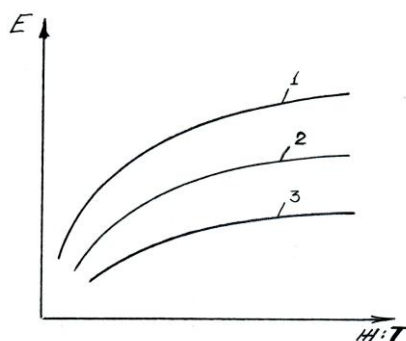
$$V = K \cdot S \cdot p$$

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

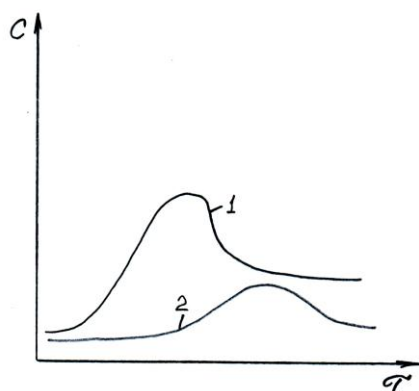
Анализ многих экспериментальных данных позволил охарактеризовать специфику влияния различных факторов на степень извлечения ценных компонентов в раствор при выщелачивании кислотными или карбонатными реагентами. Общий вид этих зависимостей представлен на рис.5.5 – 5.7.



**Рис.5.5. Кинетика агитационного выщелачивания при различных температурах ( $t_1 > t_2 > t_3$ ) и постоянной концентрации растворителя  $C$ :**  
 $E$  – извлечение;  $\tau$  – время выщелачивания.



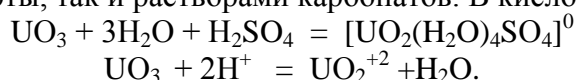
**Рис. 5.6. Зависимость извлечения ( $E$ ) от Ж:Т при кучном выщелачивании руды различной крупности: 1 – ( $-50 + 20$  мм); 2 – ( $-20 + 10$  мм); 3 – ( $-10 + 5$  мм);**



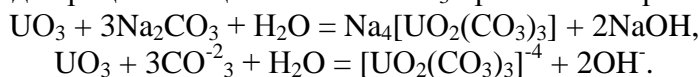
**Рис. 5.7. Изменение концентрации металла (С) в продуктивных растворах ПВ от времени выщелачивания (τ):**  
1 – с окислителем; 2 – без окислителя.

#### 5.4. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании урана

Уран, находящийся в минералах в шестивалентном состоянии, легко выщелачивается как растворами серной кислоты, так и растворами карбонатов. В кислой среде:



В карбонатной среде процесс выщелачивания  $\text{UO}_3$  протекает по реакции:



Основная проблема перед гидрометаллургами и геотехнологами, имеющими дело с выщелачиванием урановых руд, состоит в эффективном выщелачивании двуокиси урана  $\text{UO}_2$ .

Как сказано выше, в разбавленных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  двуокись урана не растворяется, поскольку изобарно – изотермический потенциал реакции  $\Delta G = +12,54$  кДж/моль (+3 ккал/моль). Практически не растворяется  $\text{UO}_2$  и в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

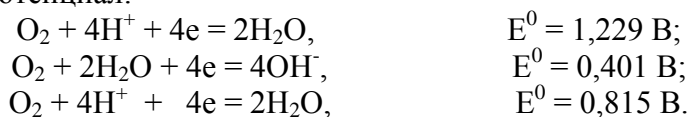
Отрицательный результат был получен при растворении  $\text{UO}_2$  в растворах соды различной концентрации.

В этой ситуации логично использовать окислительно-восстановительные реакции, способствующие переводу  $\text{UO}_2$  в шестивалентный уран  $\text{UO}_3$ , который легко выщелачивается растворами серной кислоты или соды.

##### 5.4.1. Использование кислорода и кислорода воздуха в качестве окислителя

Применение кислорода и кислорода воздуха в качестве окислителя при выщелачивании урана определяется доступностью этих окислителей, сравнительной дешевизной и относительно сильным окислительным действием.

Мерой окислительной активности кислорода в водных растворах служит окислительно-восстановительный потенциал:



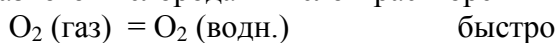
Для сравнения в табл.5.2 приведены значения  $E^0$  некоторых важных кислородсодержащих окислителей в зависимости от pH.

**Значение  $E^0$  некоторых важных кислородсодержащих окислителей от pH среды**

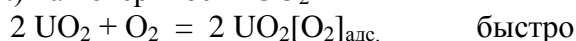
Окислитель	$E^0$ , мВ	
	pH=0	pH = 14
O (атомарный)	2,42	1,59
O <sub>3</sub>	2,07	1,24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77	0,88
O <sub>2</sub>	1,23	0,40
MnO <sub>2</sub>	1,67	0,57
NaClO <sub>3</sub>	1,45	0,62
NaClO	1,72	1,58

При использовании в качестве окислителя кислорода можно предположить следующий механизм выщелачивания UO<sub>2</sub>:

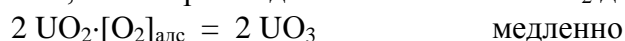
а) растворение газообразного кислорода в кислом растворе



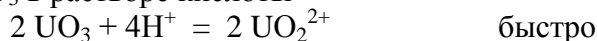
б) адсорбция O<sub>2</sub> (раств.) на поверхности UO<sub>2</sub>



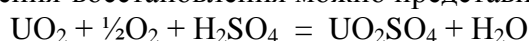
в) диссоциация адсорбированного O<sub>2</sub>, когда атомы переходят со своих адсорбированных мест на реакционные места, что сопровождается окислением UO<sub>2</sub> до UO<sub>3</sub>



г) выщелачивание UO<sub>3</sub> в растворе кислоты

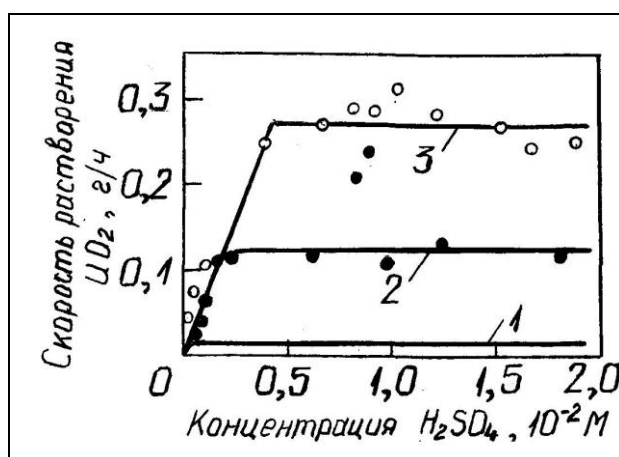


В целом реакцию окисления-восстановления можно представить так:



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

На практике при осуществлении реакции при нормальных условиях (давление кислорода 1 атм.) растворение UO<sub>2</sub> идет очень медленно (кривая 1 на рис.5.8). Объяснение этому факту состоит в том, что при нормальных условиях концентрация растворенного кислорода очень мала.



**Рис. 5.8. Зависимость скорости растворения двуокиси урана от концентрации серной кислоты:** при температуре 100<sup>0</sup>С и давлении кислорода, МПа: 1-0,1(1атм); 2-0,68(6,8 атм); 3-1,36 (13,6атм).

При повышении давления кислорода скорость выщелачивания UO<sub>2</sub> заметно возрастает (кривые 2 и 3 на рис. 5.8).

Как видно из табл. 5.2, выщелачивание урана под давлением кислорода значительно улучшает технологические показатели процесса: резко снижается расход серной кислоты, сокращается время выщелачивания, получаются более чистые растворы урана.

Таблица 5.2

**Показатели сернокислотного выщелачивания урановой руды месторождения Рам-Джанга (Австралия)**

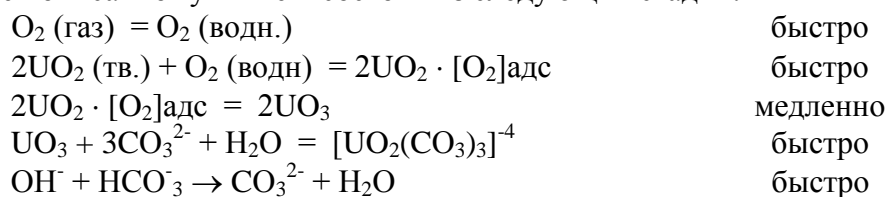
Процесс выщелачивания	Показатели					
	t <sup>0</sup> C	Время ч	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , кг/т	Извлечение урана, %	Концентрация примесей, г/л	
					Ti	Fe
Обычное давление, окислитель – NaClO <sub>3</sub>	100	8	300-600	90	1	50
В автоклавах под давлением кислорода 1,01 МПа (10 атм.)	150	6	150	94	0,05	3

Несомненный интерес представляет автоклавное выщелачивание урана под давлением кислорода воздуха из сульфидных руд. При водном автоклавном выщелачивании руды, содержащей всего 2% сульфидной серы (в виде пирита), за счет образования серной кислоты по реакции:

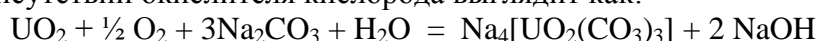


за 6 ч достигается извлечение урана в раствор на уровне 90-95% при t = 160<sup>0</sup>C и давлении кислорода 1,01 МПа (10 атм.).

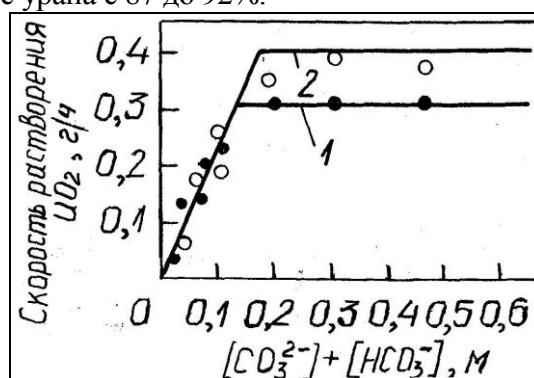
При выщелачивании урана растворами карбонатов механизм выщелачивания двуокиси урана аналогичен описанному выше и состоит из следующих стадий:



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 сернокислотному выщелачиванию. Хвосты флотации выщелачивают содой в пачуках при Т:Ж= 1:1,5 и температуре 82<sup>0</sup>C. 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%.



**Рис.5.9. Зависимость скорости растворения двуокиси урана от концентрации карбоната-бикарбоната натрия в растворе:** при температуре 100<sup>0</sup>C и давлении кислорода, МПа: 1-0,17(1,7атм), 2-0,34 (3,4атм)

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. 5.9.

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.

В табл.5.3 приведены основные технологические показатели содового автоклавного выщелачивания урана из руд на действующих зарубежных заводах.

Таблица 5.3

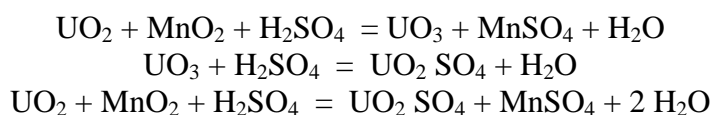
**Технологические показатели содового автоклавного выщелачивания**

Технологические показатели	Завод “Юнайтед н.х.п.”(США)	Завод “ Рио-Алгом-майнз” (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

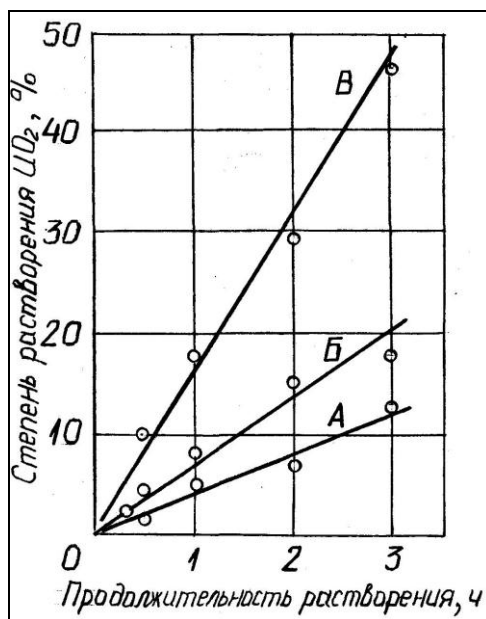
Ниже представлен типичный состав растворов, полученных при карбонатном автоклавном выщелачивании урановых руд, г/л:  $U_3O_8 - 0,3 \div 5$ ;  $V_2O_5 - 0,02 \div 5$ ;  $P_2O_5 - 0,15 \div 34$ ;  $Fe_2O_3 - 0,07 \div 1$ ;  $Al_2O_3 - 0,09 \div 0,6$ ;  $SiO_2 - 0,07 \div 0,4$ ;  $CaO + MgO - 0,05 \div 0,06$ .

**5.4.2. Использование  $MnO_2$  (пиролюзита) и ионов трехвалентного железа ( $Fe^{+3}$ ) в качестве окислителя**

Выщелачивание  $UO_2$  в кислой среде с помощью пиролюзита можно описать следующими реакциями:



С точки зрения термодинамики, реакция окисления четырехвалентного урана с помощью пиролюзита весьма благоприятна ( $E = 1,22$  В), однако, скорость ее невелика: энергия активации составляет 25,2 кДж/моль (6 ккал/моль). Как видно из рис. 5.10, даже при мольном соотношении  $MnO_2/UO_2 = 125$  за 3 ч растворяется всего около 50% двуокиси урана.



**Рис.5.10. 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.

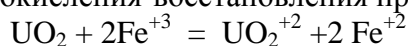
Влияние расхода пиролюзита на извлечение урана из руд представлено в табл. 5.4.

Таблица 5.4

**Влияние расхода  $MnO_2$  на выщелачивание урана**

Расход $MnO_2$ , кг/т руды	Извлечение, %	
	из настурана	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:

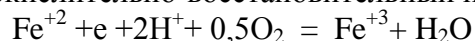


Окислительно-восстановительный потенциал этой системы будет зависеть от соотношения трехвалентного и двухвалентного железа. Практически полное окисление двуокиси урана достигается при соотношении  $Fe^{+3} / Fe^{+2} \geq 1$ . Источником ионов трехвалентного железа часто служат минералы железа, содержащиеся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

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 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  $60^{\circ}C$ . 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 Ленинабадского 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 двухвалентного 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 1), 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 14-16ч, при температуре 60-80<sup>0</sup>С., в кислом режиме.

О высокой эффективности использования ионов трехвалентного железа в качестве окислителя служат 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+6,6мм. Равновесная концентрация серной кислоты составляла 1,5 – 2,5 г/л. Как видно из результатов табл. 5.5, 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%.

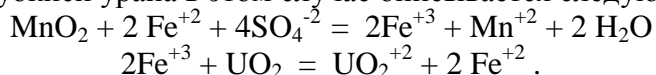
Таблица 5.5

#### Результаты по кучному выщелачиванию 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

Практика показала, что особенно эффективно выщелачивание двуокиси урана протекает при использовании в качестве окислителей пиролюзита в сочетании с ионами железа. По данным исследований введение в сернокислый раствор, содержащий пиролюзит, всего 0,5 г/л  $Fe^{+3}$  более, чем в три раза повышает скорость растворения четырехвалентного урана.

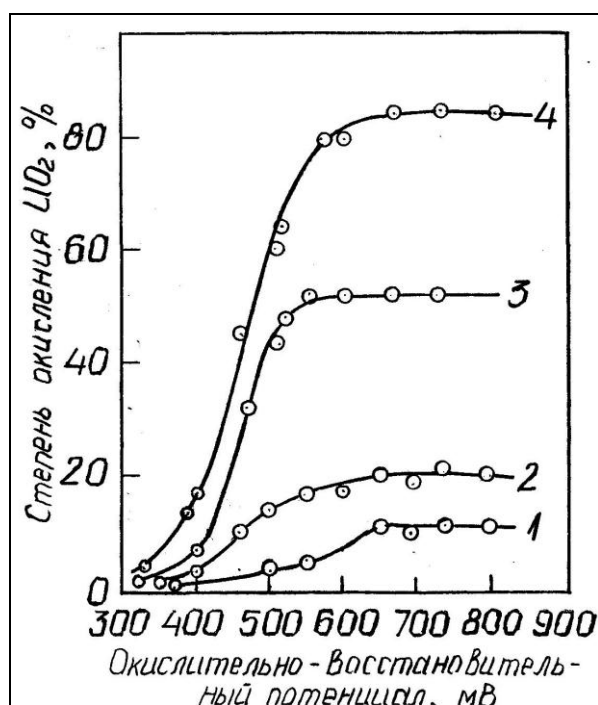
Выщелачивание двуокиси урана в этом случае описывается следующими реакциями:



Ионы железа оказываются в этих реакция катализатором, работающими по схеме:



Причем, ионы железа служат переносчиком электронов от урана к окислителю. Зависимости, приведенные на рис. 5.11, наглядно иллюстрируют высокую эффективность использования в качестве окислителей пиролюзита в сочетании с ионами железа.



**Рис.5.11. Зависимость степени окисления двуокиси урана двуокисью марганца от окислительно-восстановительного потенциала в 25%-ном растворе серной кислоты при следующих условиях:**  
 1-20<sup>0</sup>С, 60мин.; 2-85<sup>0</sup>С, 15мин; 3-20<sup>0</sup>С, 60мин, добавлено 0,5г/л Fe<sup>+3</sup>; 4-85<sup>0</sup>С, 15мин, добавлено 0,5г/л Fe

В действительности, механизм реакции окисления Fe<sup>+2</sup> двуокисью марганца сложнее. Процесс протекает через последовательную сорбцию ионов Fe<sup>+2</sup> поверхностью MnO<sub>2</sub> и последующую десорбцию окисленного Fe<sup>+3</sup> 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.5.6 и 5.7.

Таблица 5.6

**Влияние количества двуокиси марганца на окисление железа при температуре 20<sup>0</sup> и времени 30 мин**

Количество двуокиси марганца, г	Концентрация, г/л	
	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>
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 5.7

**Кинетика реакции окисления двухвалентного железа пиролюзитом**

Время, мин.	Концентрация, г/л		Концентрация серной кислоты (г/л) и температура (°С)
	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	

5	0,252	0,703	5 и 20 <sup>0</sup>
10	0,212	0,742	
15	0,193	0,702	
30	0,126	0,809	
45	0,093	0,862	
60	0,071	0,884	
120	0,017	0,938	
5	0,732	4,05	25 и 20 <sup>0</sup>
10	0,535	4,20	
15	0,420	4,35	
30	0,075	4,70	
5	0,170	0,687	5 и 70 <sup>0</sup>
10	0,102	0,850	
15	0,057	0,900	
30	0,022	0,930	
5	0,42	4,35	25 и 70 <sup>0</sup>
10	0,175	4,80	
15	0,083	5,17	

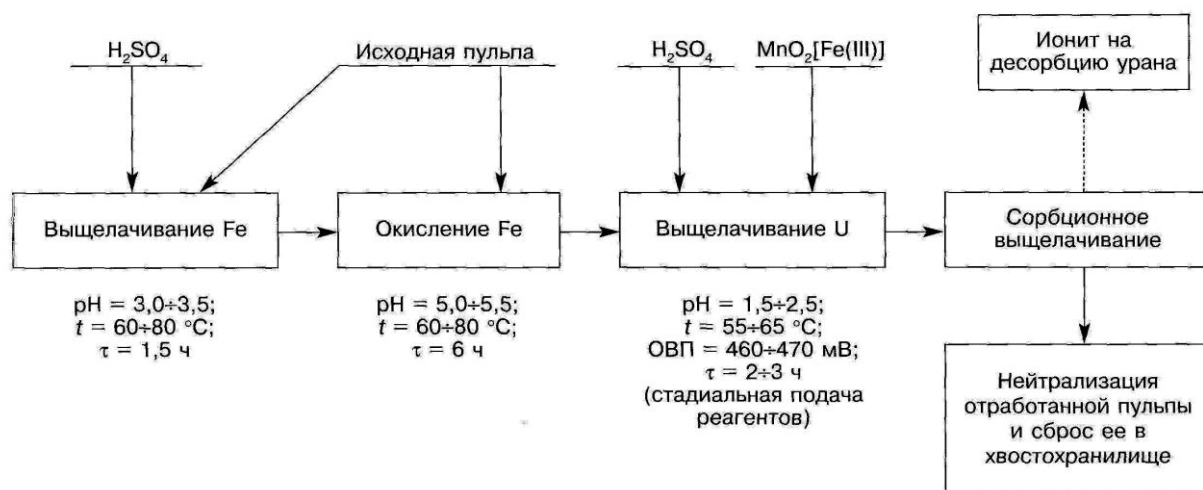
Классическим примером сернокислотного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителей пиролюзита и ионов железа может служить технологическая схема переработки руды месторождения Витватерсранд (ЮАР). В рудном материале содержится: урана – 0,02 ÷ 0,003% (представлен уранинитом); двуокиси кремния – 85÷95%; железа – 0,5÷0,75%; алюминия – 0,2÷1,5%; серы – 0,2÷1%. Расход пиролюзита составляет 25-30 кг/т, извлечение урана достигает 90%. Типичный состав раствора, полученного в результате сернокислотного выщелачивания этих руд с добавкой пиролюзита, представлен в табл. 5.8.

Таблица 5.8

**Состав растворов после выщелачивания**

Компонент	U	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Mn <sup>+2</sup>	SiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	S <sub>x</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
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) сернокислотное выщелачивание урана из руд проводят также с использованием в качестве окислителей природной MnO<sub>2</sub> и ионов Fe<sup>+3</sup>. Проектная технология включала дробление и мокрое измельчение руды до крупности – 0,1мм, сгущение полученной пульпы, ее сернокислотное выщелачивание при температуре 60-65<sup>0</sup>С и рН=1,1-1,2 в присутствии природного пиролюзита. В результате многолетней эксплуатации схемы были достигнуты следующие показатели: расход серной кислоты составил 145,8, пиролюзита 12,2 кг/т руды, извлечение урана 96,2-96,6 %. Совершенствование технологии коснулось главным образом условий окисления железа. С учетом опыта ГМЗ Ленинабадского ГХК часть железа окисляют кислородом воздуха при рН = 5,0-5,5, а остальную часть железа – двуокисью марганца при рН=1,5-2,5 (рис.5.12). Усовершенствованная технология позволила сократить расход серной кислоты до 88-96, а пиролюзита до 10,3-10,9 кг/т руды.



**Рис.5.12. Комбинированная схема извлечения урана с использованием в качестве окислителей пиролюзита**

Большой практический интерес представляет технология сернокислотного выщелачивания с использованием в качестве окислителя гетит-пиролюзитовых руд. Эти руды наряду с двуокисью марганца (15-40%) содержат и окисленное железо (5-20%) – источник ионов  $Fe^{+3}$ . Отличительной особенностью этой технологии является то, что перед подачей на выщелачивание выщелачивающий раствор пропускают через слой гетит-пиролюзитовой 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. 5.9 приведены данные по кинетике изменения концентрации двух-, и трехвалентного железа, а также ОВП и pH сернокислого остаточного раствора ПВ. Перемешивание осуществляли с гетит-пиролюзитовой рудой крупностью –1мм, содержащей 17% пиролюзита и 8% гетита, при отношении фаз Т:Ж=1:2 и температуре 25<sup>0</sup>С.

Таблица 5.9

**Кинетика окисления сернокислых 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

Как видно из результатов табл. 5.9, 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. Происходит также снижение концентрации железа вследствие его гидролиза. Целесообразно поэтому вести окисление растворов, содержащих двухвалентное железо, в динамическом режиме, пропуская

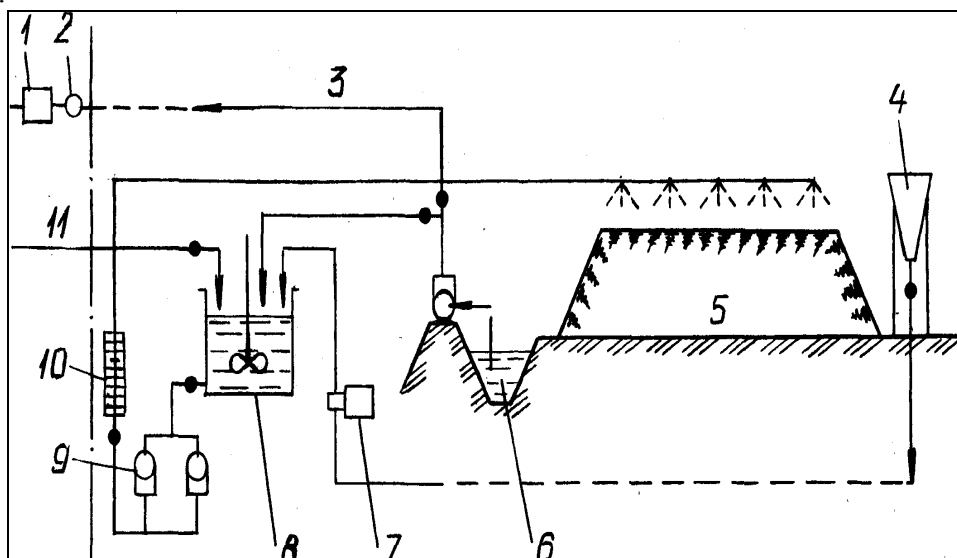
раствор через слой гетит-пирролюзитовой руды. Как видно из результатов опытных работ, приведенных в табл. 5.10, крупность гетит-пирролюзитовой руды должна находиться в пределах +1 – 5 мм, а объемная скорость пропускания раствора,  $V=0,5 – 1,0 \text{ ч}^{-1}$ .

Таблица 5.10

**Окисление остаточных растворов ПВ гетит-пирролюзитом  
в динамических условия**

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. 5.13 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 сернокислым раствором, пропускаемым через колонну с гетит-пирролюзитовой рудой со скоростью, обеспечивающей получение заданного значения ОВП.

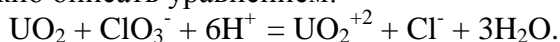


**Рис. 5.13. Технологическая схема кучного выщелачивания урана с применением в качестве окислителя гетит-пирролюзитовых руд**

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

### 5.4.3. Использование хлората натрия в качестве окислителя

Хлорат натрия ( $\text{NaClO}_3$ ) – окислитель, также нашедший применение при сернокислотном выщелачивании четырехвалентного урана на некоторых заводах США и Канады. Механизм процесса окисления можно описать уравнением:



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

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

Величину  $E^0_{\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-} = 1,45 \text{ В}$  находим из табл.1.1, расчеты показывают, что  $E=1,391 \text{ В}$ .

Полученное значение  $E$  говорит о весьма высокой окислительной способности хлората натрия в кислых растворах. Применение этого окислителя обеспечивает также и высокую скорость процесса. В США этот окислитель используют весьма широко, в частности, при сернокислотном выщелачивании урана из карнотитовых руд.

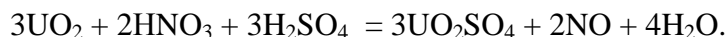
На заводе фирмы «Керр-Мак-Ги» (США) мощностью 7000 т/сут, сернокислотному выщелачиванию подвергают низкокарбонатную руду, представленную песчаником и содержащую до 0,2% урана, 0,01-0,03% молибдена и 0,05-0,2% ванадия. В качестве окислителя используют хлорат натрия, продолжительность выщелачивания 4ч,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

Американский завод фирмы «Эксон» 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 – 0,7-0,9кг/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 обусловлены образованием хлоридов и их накоплением по мере рециркуляции растворов. Присутствие хлоридов связано с применением коррозионностойкой аппаратуры; кроме этого они отрицательно влияют на емкость сорбентов.

#### 5.4.4. Использование азотной кислоты в качестве окислителя

В гидрометаллургических и геотехнологических процессах добычи урана из руд методом сернокислотного выщелачивания очень часто используют в качестве окислителя азотную кислоту. С участием азотной кислоты в качестве окислителя процесс выщелачивания урана протекает по уравнению



Исследованиями установлено, что максимальное окисление урана в закиси окиси  $\text{U}_3\text{O}_8$  наблюдается при отношении  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:7$ ; дальнейшее повышение концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе серной кислоты не влияет на степень окисления урана. При  $90^\circ\text{C}$  была достигнута 100%-ная степень окисления урана, а при  $20^\circ\text{C}$  – всего 11%. Для  $\text{UO}_2$  полное окисление и растворение двуокиси урана соответствует соотношению  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:2,3$  (при  $90^\circ\text{C}$ ). При  $20^\circ\text{C}$  степень окисления составила 11% и была достигнута при соотношении  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 5,7 : 1$ . Опыты проводились с суммарной концентрацией смеси кислот 100 г/л. При повышении температуры от 20 до  $90^\circ\text{C}$  степень выщелачивания урана смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  возрастает по линейной зависимости.

Исследованиями также установлено, что при выщелачивании  $\text{UO}_2$  сернокислыми растворами в присутствии  $\text{HNO}_3$  основными газообразными продуктами реакции являются  $\text{NO}$  (98%) и  $\text{NO}_2$  (2%). Эти окислы азота выполняют роль катализатора в процессах окисления.

При этом надо иметь в виду, что выделяющаяся в процессе окись азота является ядовитым газом. Поэтому необходимы соответствующие мероприятия по технике безопасности и охране окружающей среды.

#### 5.4.5. Использование гипохлорита натрия в качестве окислителя

Расчет окислительно-восстановительного потенциала реакции при  $\text{pH}=10$  и концентрациях гипохлорит- и хлорид-ионов равных 1г-ион/л показывает, что  $E=1,60 \text{ В}$ . 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.5.11.

Таблица 5.11

**Результаты по выщелачиванию урана**

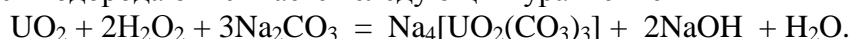
Выщелачивающий раствор				Константа скорости реакции, $K \cdot 10^{-3} \text{ч}^{-1}$
Окислители, %		Комплексообразователи, %		
NaOCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
1,0	-	0,4	0,3	24,3
1,0	-	0,4	-	24,3
0,5	-	0,4	0,3	18,5
0,2	-	0,4	-	8,0
0,2	-	0,4	0,3	11,6
-	0,2	0,4	-	1,8
-	0,2	0,4	0,3	1,9

Как видно из результатов табл.5.11 при одном и том же составе выщелачивающего раствора и концентрации окислителей использование гипохлорита натрия в сравнении с перекисью водорода заметно эффективнее.

**5.4.6. Использование перекиси водорода в качестве окислителя**

Основное преимущество перекиси водорода как окислителя состоит в том, что продукты распада этого соединения – вода и кислород, не загрязняют окружающую среду. Это обстоятельство учитывается при использовании перекиси водорода при карбонатном ПВ урана в тех районах, где требования к чистоте подземных вод особенно велики.

Выщелачивание двуокиси урана карбонатными растворами с применением в качестве окислителя перекиси водорода описывается следующим уравнением



В результате исследования кинетики растворения урана в карбонатных растворах в присутствии кислорода и перекиси водорода установлено, что при концентрации карбоната аммония 0,5 М, рН =9,8 и температуре 25<sup>0</sup>С скорость растворения двуокиси урана при давлении кислорода 0,744 МПа составляла  $6,8 \cdot 10^{-10}$  моль•см<sup>-2</sup>•мин<sup>-1</sup>, в то время как для эквивалентной концентрации перекиси водорода, равной 0,009М она составила  $2,3 \cdot 10^{-8}$  моль•см<sup>-2</sup>•мин<sup>-1</sup>, т.е. на два порядка выше.

Таблица 5.12

**Химический анализ рудных проб Краунпойнта, США (%)**

(среднее: пределы (от – до))

Уран (в виде U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	0,1	0,02-1,8
Ванадий (в виде V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,023	0,003-0,54
Молибден	0,008	< 0,001-0,332
Пирит	0,1	0,04-0,17
Сера	0,05	< 0,01-0,14
Карбонаты	2,12	< 0,01-16,4
Органический углерод	0,76	< 0,01 -2,0

Проведены сравнительные исследования по карбонатному выщелачиванию урана из руды месторождения Краунпойнт (США) с использованием в качестве окислителей перекиси водорода, гипохлорита натрия, хлората натрия и перманганата калия. В табл.5.12 представлен химический анализ рудной пробы месторождения Краунпойнт (США).

Исследования проводились в статическом режиме при Т:Ж=1:5 и температуре 25<sup>0</sup>С. Результаты опытов представлены в табл.5.13.

Таблица 5.13

**Сравнительные результаты по выщелачиванию урана  
в присутствии различных окислителей**

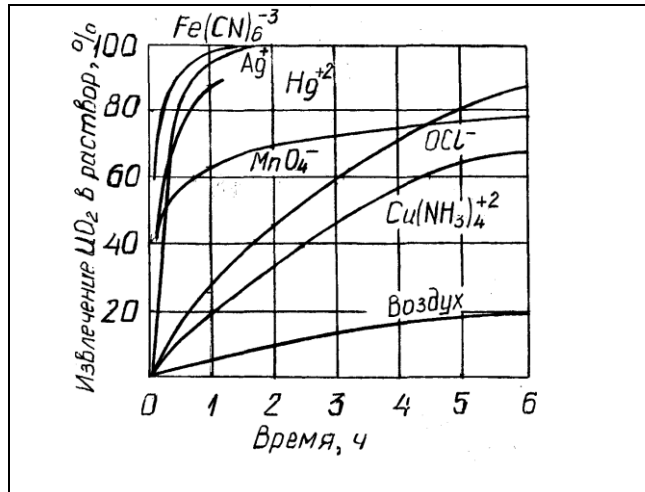
Состав раствора выщелачивания	рН	Константа скорости, К 10 <sup>-3</sup> · ч <sup>-1</sup>
50 г/л NaOCl 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub>	8,3-9,6	12-15
10 г/л NaOCl 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub>	8,3-9,3	10,0
5 г/л NaOCl 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub>	8,3	2,3
2,1 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – рН – 1,2	1,2	2,3
21 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub>	8,3	2,3
2,1 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub>	8,0-8,3	2,0
2,1 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – рН 2	2,0	1,5
2,1 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HCl - рН 2	2,0	1,5
2,1 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub> 50 % ацетона	8,3	1,3
2,1 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub> 50 % метанола	8,3	< 1
2,0 г/л NaClO <sub>3</sub> 2,1 г/л NaHCO <sub>3</sub>	8,3	< 1
10 г/л NaClO <sub>3</sub> 4,2 г/л NaHCO <sub>3</sub>	6,5	< 1
10 г/л NaClO <sub>3</sub> 10 г/л NaHCO <sub>3</sub>	5	< 1
10 г/л NaClO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – рН – 2	2	< 1
2,1 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,5 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,3-12,0	< 1
5 г/л КМпО <sub>4</sub> 21 г/л NaHCO <sub>3</sub>	8,3	< 1

Как видно из представленных результатов, перекись водорода более эффективный окислитель урана, чем хлорат натрия и перманганат калия, однако уступает гипохлориту натрия.

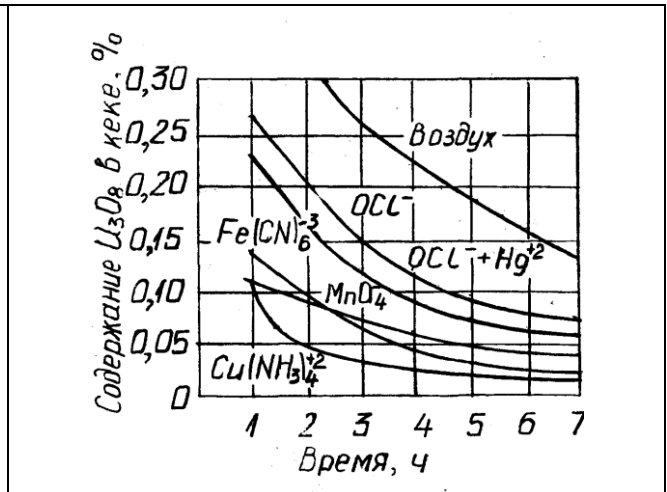
**5.4.7. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии катализаторов окисления**

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

При карбонатном выщелачивании двуокиси урана с добавлением различных окислителей-катализаторов (рис.5.14) 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.



**Рис.5.14.** Скорость растворения двуокиси урана в присутствии различных окислителей

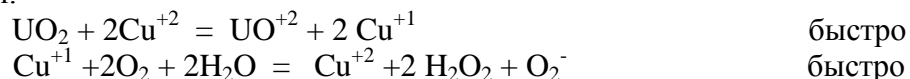


**Рис.5.15.** Кинетика выщелачивания урана из руды с использованием в качестве окислителя воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления.

Поэтому эти реагенты могут применяться при карбонатном выщелачивании только в качестве катализаторов при использовании в качестве окислителя воздуха. На рис. 5.15 приведены данные по выщелачиванию урана из реальной пробы урановой руды карбонатным раствором с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления.

Из этого рис.5.15 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, взятых 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<sup>0</sup>С. При выщелачивании в автоклаве при температуре 120<sup>0</sup>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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и O<sub>2</sub><sup>-</sup> также способствуют окислению UO<sub>2</sub>.

Общая скорость окислительно-восстановительного процесса может быть выражена уравнением:

$$V = K \cdot S [\text{Cu}^{+2}]^{0,5} + V_n, \quad \text{где}$$

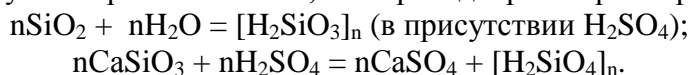
K – константа скорости; S – поверхность зерен двуокиси урана; V<sub>n</sub> – скорость некатализируемого процесса.

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

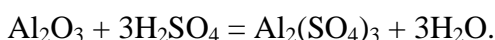
### 5.5. Взаимодействие растворителей с компонентами руд и вмещающих пород

**Сернокислотное выщелачивание.** Расход кислоты на выщелачивание урана, а следовательно, и содержание примесей в растворе определяются минералогическим составом руд и вмещающих пород, а также условиями выщелачивания.

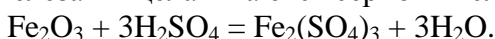
Компоненты пород при взаимодействии с разбавленными растворами серной кислоты переходят в раствор в различной степени. Кремнезём и силикаты при нормальной температуре плохо взаимодействуют с серной кислотой, их переход в раствор не превышает 1%:



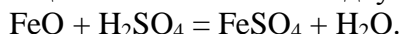
Глинозём также плохо растворим в растворе серной кислоты, степень его выщелачивания составляет 3-5%:



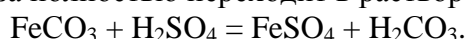
Оксиды трёхвалентного железа выщелачиваются серной кислотой на 5-8%:



Заметно лучше (на 40-50%) выщелачиваются оксиды двухвалентного железа:



Железо, находящееся в рудах в сульфидной форме, сернокислотными растворами не выщелачивается. Карбонат железа полностью переходит в раствор по реакции



Карбонаты кальция и магния взаимодействуют с разбавленной серной кислотой с образованием сульфатов кальция и магния:



Растворимость в воде образующегося гипса невелика – при 20°C она составляет около 2 г/л. Поэтому основная масса гипса выпадает из раствора в осадок. Вследствие высокой растворимости сульфат магния остаётся в растворе. Так как карбонаты кальция и магния реагируют с серной кислотой практически нацело, применение кислотного выщелачивания при более чем 5%-ном содержании их в руде нерентабельно. Для ПВ допустимым считается содержание карбонатов не более 2% (по CO<sub>2</sub>), при более высоком содержании требуется применение других реагентов.

На рис.5.16 показана зависимость удельных затрат серной кислоты от соотношения содержаний карбонатной составляющей руды (CO<sub>2</sub>) и урана.

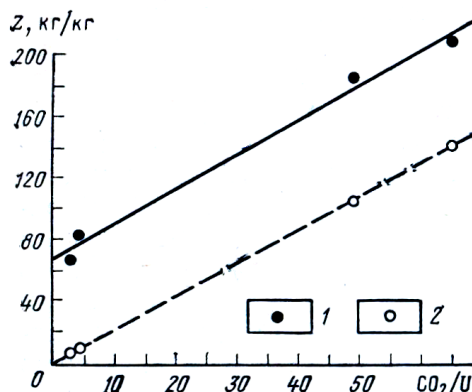
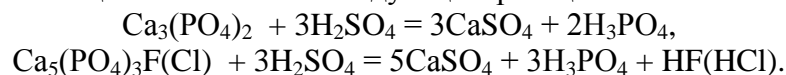


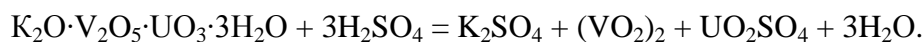
Рис.5.16. Зависимость удельных затрат серной кислоты от соотношения CO<sub>2</sub>/U:  
1- общие удельные затраты; 2 – затраты на карбонатную часть руды

Фосфор в рудах находится в виде фосфата или апатита. При взаимодействии с серной кислотой эти минералы выщелачиваются по следующим реакциям



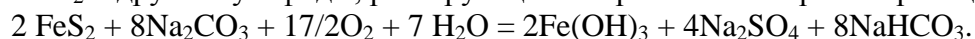
При выщелачивании фосфор практически целиком переходит в раствор, а образующийся гипс выпадает в осадок.

Ванадий из карнотита также практически нацело извлекается серной кислотой по реакции



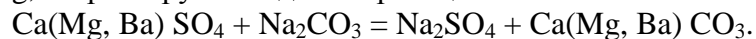
Такие примеси металлов, как Cu, Ni, Cr, Mn, Ti, As, Sb и др. частично переходят в раствор.

**Карбонатное выщелачивание.** Карбонатному выщелачиванию мешают пирит  $\text{FeS}_2$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  и другие сульфиды, реагирующие с карбонатом натрия по реакции

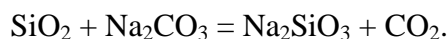


Установлено, что, если содержание сульфидов в руде более 2-4%, то карбонатное выщелачивание нерентабельно. При гидрометаллургической переработке урановых руд сульфиды выделяют флотацией перед выщелачиванием содой, или используют кислотное выщелачивание.

Сульфаты Ca, Mg, Ba реагируют с содой по реакции



Двуокись кремния, входящая в состав минералов, растворяется незначительно по реакции



Концентрация  $\text{SiO}_2$  в содовых растворах не превышает 0,4 г/л.

Фосфор, ванадий и молибден образуют под действием соды растворимые фосфаты, молибдаты и ванадаты.

Карбонаты кальция и магния с содовыми растворами не взаимодействуют, что очень важно для применения карбонатного выщелачивания для руд, содержащих повышенное количество карбонатов.

В целом растворы, получаемые при карбонатном выщелачивании, содержат намного меньше примесей, чем растворы, получаемые при сернокислотном выщелачивании.

## 5.6. Конкретные примеры исследований выщелачивания урана и сопутствующих ценных металлов из руд

*Пример 1. Исследование кинетики выщелачивания урана из руд месторождения Учкудук.* Месторождение Учкудук, относящееся к инфильтрационно - осадочному типу месторождений урановых руд, было передано для освоения промышленностью в 1958 году. Месторождение Учкудук приурочено к юго-восточному крылу крупной Алтынтауской антиклинали. Осадочные породы верхнего мела залегают на размытой поверхности верхнепалеозойских гранитов и на всей площади перекрыты сплошным илом четвертичных отложений. Промышленное оруднение концентрируется в песчаных прослоях и в приконтактных частях алевритовых глин, где развита зона пластового окисления. В пределах месторождения выделены четыре водоносных горизонта. С 1967 года руды перерабатывались гидрометаллургическим методом на ГМЗ-1 НГМК до окончания добычи руды и остановки технологической цепочки в 1994 году.

Остатки урановых руд на складах и большие объёмы забалансовых руд в отвалах требуют в настоящее время разработки малозатратной технологии извлечения урана геотехнологическим методом с одновременной их рекультивацией.

Минералогический анализ, проведённый с участием специалистов Института геологии и геофизики АН РУз, показал, что руды на складах и забалансовые руды в отвалах относятся к окисленным типам руд, в которых уран представлен урановыми чернями и настураном – окислами с переменным соотношением четырёх – и шестивалентного урана; уранофаном, бетауранотилом, отенитом и тьюмунитом; отмечены содержания коффинита.

**Рис.5.17. Лабораторный реактор для выщелачивания**



Для разработки технологии извлечения урана необходимо было провести исследования по кинетике выщелачивания урана. В качестве растворителей использовали растворы серной кислоты и бикарбоната натрия. Для карбонатного выщелачивания в качестве окислителей использовали растворы перекиси водорода и гипохлорита натрия. Исследования проводили в агитационном режиме в термостатированном реакторе, снабжённом электромеханической мешалкой с задаваемой скоростью вращения вала, pH и Eh – метрами и системой автоматического регулирования температуры (рис.5.17).

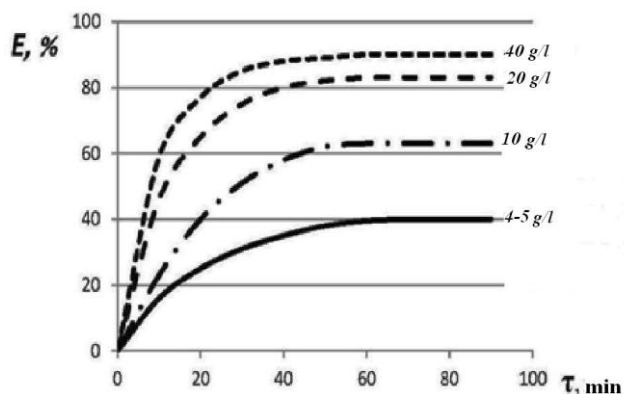
Для исследований были отобраны проба забалансовой руды с отвалов и проба руды со склада. Краткий химический анализ проб приведён в табл.5.14.

Таблица 5.14

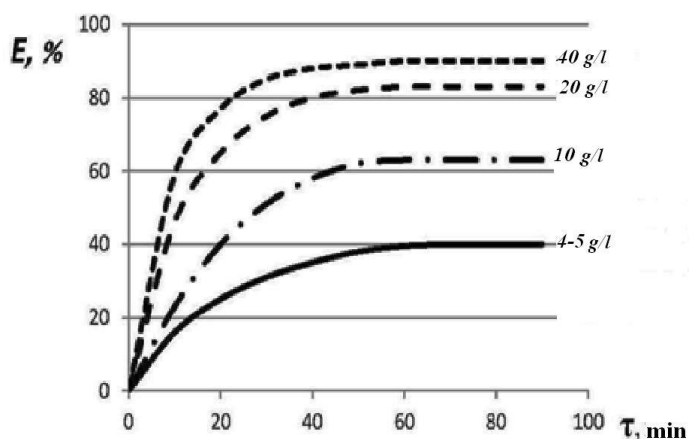
Краткий химический анализ проб

Проба	Содержание, %									
	U	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Руда со склада	0,110	70,8	20,4	0,9	1,7	1,84	0,43	0,84	0,15	0,04
Забалансовая руда	0,028	72,4	21,8	0,7	1,8	2,92	0,64	0,28	0,24	0,03

Как видно из приведённого химического состава проб, матрица их представлена алюмосиликатами. Пробы перед выщелачиванием измельчали до класса -0,074 мм (100%). Сернокислотное выщелачивание. Первоначально определили порядок реакции (n) по серной кислоте. Для этого были сняты кинетические кривые выщелачивания при следующих постоянных условиях: температура 25<sup>0</sup>С, Т:Ж = 1:3; число оборотов мешалки – 300 об/мин. Кинетика выщелачивания урана при различной исходной концентрации серной кислоты (C<sub>0</sub>) из забалансовой руды с отвалов представлена на рис.5.18, а из товарной руды со склада – на рис.5.19.

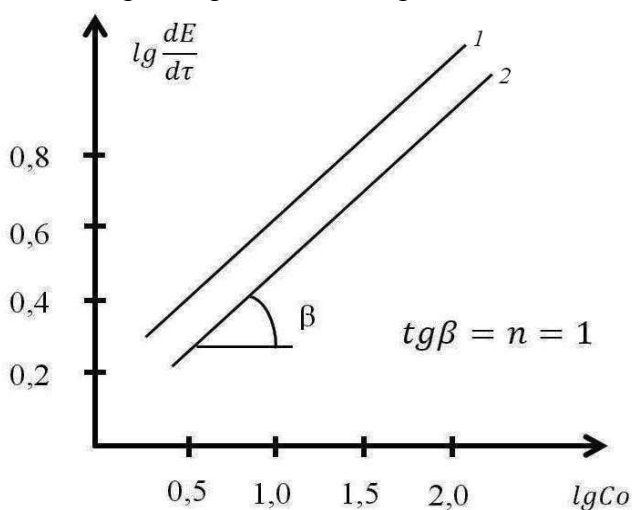


**Рис.5.18. Кинетика выщелачивания урана из забалансовой руды при различной исходной концентрации серной кислоты**



**Рис.5.19. Кинетика выщелачивания урана из товарной руды при различной исходной концентрации серной кислоты**

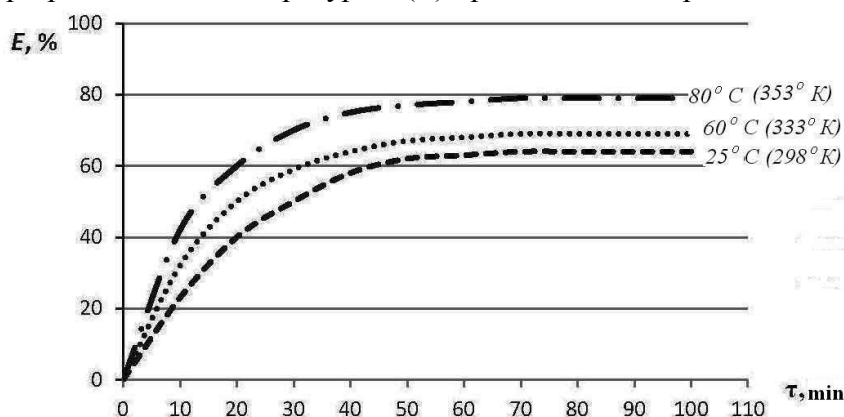
На базе полученных кинетических зависимостей были рассчитаны скорости реакций ( $dE/d\tau$ ) выщелачивания путём построения касательных и определения тангенса угла наклона для каждой кинетической кривой. Построение зависимостей в координатах  $\lg dE/d\tau - \lg C_0$  (рис.5.20), позволило определить порядок реакции по серной кислоте,  $n = 1$ .



**Рис.5.20. Определение порядка реакций выщелачивания урана по серной кислоте для: 1 – забалансовой руды; 2 – руды со склада.**

Для определения кажущейся энергии активации ( $E_{КАЖ}$ ) процесса выщелачивания были сняты кинетические кривые выщелачивания при следующих постоянных условиях: исходная

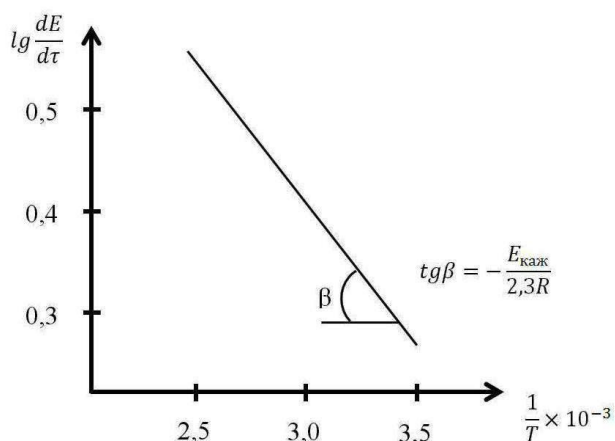
концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 г/л, Т:Ж = 1:3; число оборотов мешалки – 300 об/мин. Переменной величиной была температура процесса. Кинетика выщелачивания урана из забалансовой руды с отвалов при различных температурах (Т) представлена на рис.5.21.



**Рис.5.21. Кинетика выщелачивания урана из забалансовой руды при различных температурах**

На базе полученных кинетических зависимостей были рассчитаны скорости реакций ( $dE/d\tau$ ) выщелачивания путём построения касательных и определения тангенса угла наклона для каждой кинетической кривой. Построение зависимостей в координатах  $\lg dE/d\tau - 1/T \cdot 10^{-3}$  (рис.5.22), позволило определить  $\text{tg}\beta = 1,12$  и рассчитать  $E_{\text{КАЖ}} = 20,9$  кДж/моль. Установленное значение кажущейся энергии активации говорит о том, что процесс выщелачивания урана из забалансовых руд лежит в диффузионной области. Учитывая аналогичный характер кинетических кривых для товарных руд со склада, можно утверждать, что процесс их выщелачивания также лежит в диффузионной области.

Так как сернокислородное выщелачивание урана из забалансовых руд протекает в диффузионной области, то наиболее эффективным путём интенсификации процесса выщелачивания является хорошее перемешивание (агитация) сырья и сернокислотного раствора.



**Рис.5.22. Определение кажущейся энергии активации**

Далее исследовали влияние добавок окислителей на извлечение урана. В качестве окислителей применяли технический пиролюзит (82 %  $\text{MnO}_2$ ) и гётит - пиролюзитовую руду (20,5 %  $\text{MnO}_2 + 12,4\%$   $\text{FeOOH}$ ). В табл.5.15 приведены данные по извлечению урана из забалансовой руды в зависимости от расхода  $\text{MnO}_2$  при различных исходных концентрациях серной кислоты. Постоянные условия выщелачивания: температура  $25^\circ\text{C}$ , Т:Ж = 1:3, время 1 ч.

Таблица 5.15

**Извлечение урана из забалансовой руды в зависимости от расхода  $MnO_2$  при различных исходных концентрациях серной кислоты**

Расход $MnO_2$ , кг/т	Eh, мВ	Извлечение урана (%) при исходной концентрации		
		$H_2SO_4 = 10$ г/л	$H_2SO_4 = 25$ г/л	$H_2SO_4 = 40$ г/л
0,0	350 - 370	65,4	83,7	90,0
0,4	400 - 430	68,8	85,1	91,4
0,7	450 - 480	73,4	88,4	92,5
1,0	500 - 540	75,9	90,3	93,0
2,0	510 - 540	75,9	90,4	93,2

Как видно из результатов табл.5.15, оптимальный расход пиролюзита составляет 0,7-1,0 кг/т. При этом наибольший эффект от его добавки наблюдается при исходной концентрации  $H_2SO_4 = 10$  г/л ( $\Delta E = 10,5\%$ ). При повышении исходной концентрации  $H_2SO_4$  до 40 г/л прирост извлечения составляет 3,0%.

Учитывая дефицитность и относительно высокую стоимость технического пиролюзита, было решено исследовать использование гётит – пиролюзитовых руд в качестве окислителя при выщелачивании урана. Эти руды наряду с  $MnO_2$  содержат трёхвалентное железо, являющееся также эффективным окислителем. Действительно, как видно из представленных в табл. 5.16 данных, добавка в процесс выщелачивания забалансовых руд гётит – пиролюзитовой руды в количестве 0,7-1,0 кг/т приводит к повышению извлечения урана даже несколько выше, чем добавка технического пиролюзита, за счёт более высокого соотношения  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  в растворе.

Таблица 5.16

**Сравнительные результаты по выщелачиванию урана из забалансовой руды температура  $25^{\circ}C$ ; Т:Ж = 1:3;  $H_2SO_4 = 25$  г/л; время – 1 ч**

Окислитель	Расход, кг/т	В растворе			Извлечение, %
		Eh, мВ	$Fe^{+3}$ , мг/л	$Fe^{+2}$ , мг/л	
Пиролюзит	1,0	500-540	170,8	3,0	90,3
Гётит-пиролюзитовая руда	0,5	500-520	160,5	3,2	87,7
	0,7	530-550	176,4	0,4	90,8
	1,0	560-570	187,8	0,0	91,4

Константы скорости реакций выщелачивания урана вычисляли с использованием уравнения Яндера:

$$K\tau = [1 - (1-E)^{1/3}]^2,$$

где  $K$  – константа скорости реакции выщелачивания,  $ч^{-1}$ ;  $E$  – извлечение урана в раствор, относительные единицы;  $\tau$  – время выщелачивания, ч.

Результаты расчётов констант скоростей в зависимости от условий протекания некоторых реакций представлены в табл.5.17.

Таблица 5.17

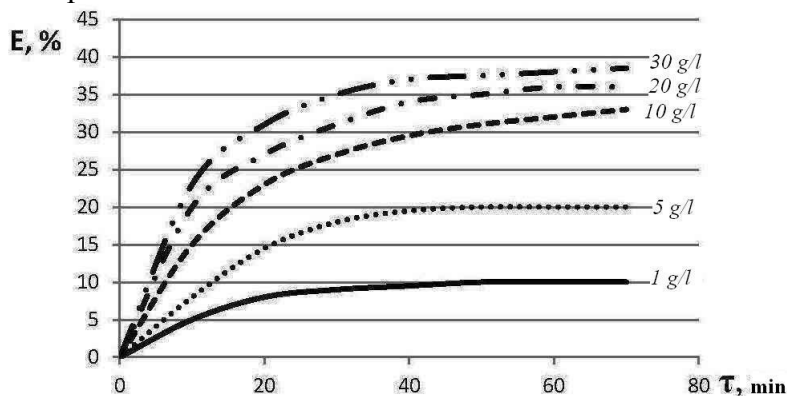
**Константы скоростей реакций сернокислотного выщелачивания урана из забалансовых руд**

Условия протекания реакции			Константа скорости реакции, $K \cdot 10^{-3} ч^{-1}$
Температура, $^{\circ}C$	Исходная концентрация $H_2SO_4$ , г/л	Окислитель	
25	10	-	84,0
25	25	-	184,9
25	40	-	283,0
60	10	-	107,6
80	10	-	168,1

25	25	MnO <sub>2</sub> , 1кг/т	287,2
25	25	Гётит – пиролюзит, 1кг/т	308,1

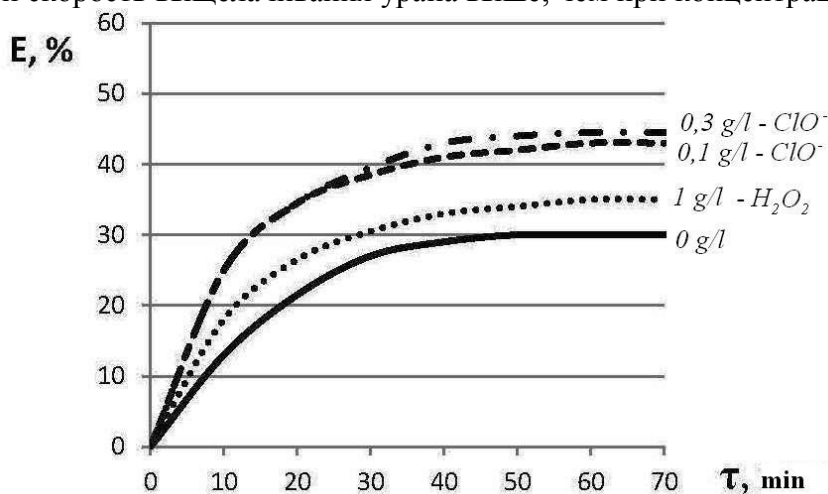
Карбонатное выщелачивание. В качестве реагента-растворителя для опытов по карбонатному выщелачиванию использовали растворы бикарбоната натрия. Выщелачивание проводили только на пробе забалансовой руды.

Первоначально были сняты кинетические кривые выщелачивания при различной исходной концентрации бикарбоната натрия ( $C_0$ ). Постоянные условия выщелачивания: температура 25<sup>0</sup>С, Т:Ж = 1:3; число оборотов мешалки – 300 об/мин. Кинетика выщелачивания урана при различной исходной концентрации бикарбоната натрия из забалансовой руды с отвалов представлена на рис.5.23.



**Рис.5.23. Кинетика выщелачивания урана при различной исходной концентрации бикарбоната натрия**

Как видно из представленных кинетических зависимостей, использование в качестве выщелачивающего раствора бикарбоната натрия заметно менее эффективно, чем раствора серной кислоты: при исходной концентрации NaHCO<sub>3</sub> = 30 г/л извлечение урана в раствор не превышает 40%. Далее исследовали влияние окислителей на скорость и полноту выщелачивания урана. В качестве окислителей использовали раствор перекиси водорода и гипохлорита натрия. Постоянные условия выщелачивания: температура 25<sup>0</sup>С, Т:Ж = 1:3; число оборотов мешалки – 300 об/мин, исходная концентрация NaHCO<sub>3</sub> = 10 г/л. Как видно из кинетических зависимостей, представленных на рис. 5.24, применение в качестве окислителя гипохлорита натрия заметно эффективнее, чем перекиси водорода: даже при концентрации ClO<sup>-</sup> = 0,1г/л полнота и скорость выщелачивания урана выше, чем при концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1,0г/л.



**Рис.5.24. Кинетика выщелачивания урана из забалансовых руд с участием окислителей**

Результаты расчётов констант скоростей реакций карбонатного выщелачивания урана в зависимости от условий протекания некоторых реакций представлены в табл.5.18.

Таблица 5.18

**Константы скоростей реакций карбонатного выщелачивания урана  
из забалансовых руд**

Условия протекания реакции			Константа скорости реакции, $K \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$
Температура, $^{\circ}\text{C}$	Исходная концентрация $\text{NaHCO}_3$ , г/л	Окислитель	
25	10	-	12,3
25	30	-	17,7
25	40	-	21,1
25	10	1г/л $\text{H}_2\text{O}_2$	18,7
25	10	0,1 г/л $\text{ClO}^-$	28,6
25	10	0,3 г/л $\text{ClO}^-$	32,0

При сравнении результатов табл.5.17 и 5.18 видно, что константы скоростей реакций сернокислотного выщелачивания значительно больше констант скоростей реакций карбонатного выщелачивания урана. Интересно отметить, что полученные значения констант скоростей реакций карбонатного выщелачивания, хорошо согласуются с результатами американских исследователей по карбонатному выщелачиванию урана из руд месторождения Краунпойнт с применением тех же окислителей.

*Пример 2. Исследование кинетики выщелачивания ванадия из урановых руд чёрносланцевого типа*

Целью настоящей работы было исследование кинетики выщелачивания ванадия сернокислыми растворами, с целью установления причин упорности руд. Исследования проводили на пробе руды одного из месторождений черносланцевых руд.

Состав пробы руды представлен следующими основными минералами, %: кварц – 55; кварц с углистым веществом – 20; каолинит – 2; мусковит - 7; гидроокислы железа – 5.

Содержание лёгких фракций составляет 67%, тяжёлых электромагнитных – 1,7%, глинистых – 25%.

Урановая минерализация представлена уранинитом, торбернитом и метаторбернитом. Руды представлены углеродисто – кремнистыми сланцами, микрокварцитами. Химический состав пробы представлен в табл.5.19.

Таблица 5.19

**Химический состав пробы руды**

Элементы	U	V	$\text{CO}_2$	$\text{Fe}^{+3}$	$\text{Fe}^{+2}$	Ca
Содержание, %	0,081	0,212	0,31	4,54	0,64	0,83

Исследования проводили в агитационном режиме в термостатированном реакторе, снабжённом электромеханической мешалкой, рН - и Eh – метрами и системой автоматического регулирования температуры. Исследования проводили на пробе, измельчённой до класса -0,074 мм (80%). Скорость вращения мешалки была постоянной и составляла 300 об/мин.

В табл.5.20 представлены данные по кинетике выщелачивания урана и ванадия сернокислыми растворами различной исходной концентрации. Постоянные условия выщелачивания: Т:Ж = 1:3,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ .

Из табл.5.20 видно, что с точки зрения выщелачивания урана оптимальной является концентрация серной кислоты в исходном растворе, равная 20 г/л. При этом для достижения максимального извлечения по урану, равному 88,2% необходимо 4 часа. Добавка в качестве окислителя пиролюзита не привела к повышению извлечения урана. Для ванадия при этих

условиях извлечение составило всего 28,0%. Повышение концентрации серной кислоты до 30 г/л не привело к увеличению извлечения ванадия.

Таблица 5.20

**Кинетика сернокислотного выщелачивания урана и ванадия**

τ, ч	Извлечение (E, %) металлов при исходной концентрации кислоты							
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 5 г/л		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 10 г/л		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 20 г/л		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 30 г/л	
	U	V	U	V	U	V	U	V
0 (исх.)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,0	0,0	34,6	12,5	84,7	20,0	85,1	20,0
2	0,0	0,0	57,8	14,5	85,9	25,6	85,9	25,6
4	0,0	0,0	65,8	15,0	88,2	28,0	88,7	28,0
6	0,0	0,0	65,8	15,0	89,6	28,0	89,6	28,0
6 ч + 2 кг/т MnO <sub>2</sub>	0,0	0,0	65,8	15,0	89,6	28,0	89,6	28,0

Для выяснения причины упорности руды с точки зрения выщелачивания из неё ванадия был проведён рентгенофазовый анализ пробы в Институте геологии и геофизики АН РУз. Анализ проводили с применением электронно-зондового микроанализатора JXA – 8800R «Superprobe» (Jeol, Япония). Этот прибор является прибором нового поколения, сочетающий в себе возможности двух приборов – рентгеновского микроанализатора с электронным зондом и сканирующего электронного микроскопа. Химический анализ отдельных элементов в минералах проводили с использованием ИСП-масс-спектрометра Elan – 6000 (Perkin Elmer, США).

Рентгенофазовый анализ показал (табл.5.21), что в исследуемой пробе руды ванадий представлен в основном следующими минералами: роскоэлитом, корвуситом, карнотитом и тюямунитом. Основное содержание ванадия в пробе (до 65%) приходится на минерал роскоэлит.

Таблица 5.21

**Ванадиевые минералы в пробах руды**

Ванадиевый минерал	Формула минерала	Содержание V в минерале, %	Относительное содержание V в пробах, %
Роскоэлит	KV <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ][OH] <sub>2</sub>	22,8	60-65
Корвусит	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·6V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	31,5	15-20
Тюямунит	CaO·2UO <sub>3</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O	10,6	2- 5
Карнотит	K <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [VO <sub>4</sub> ] ·3H <sub>2</sub> O	20,2	8-10

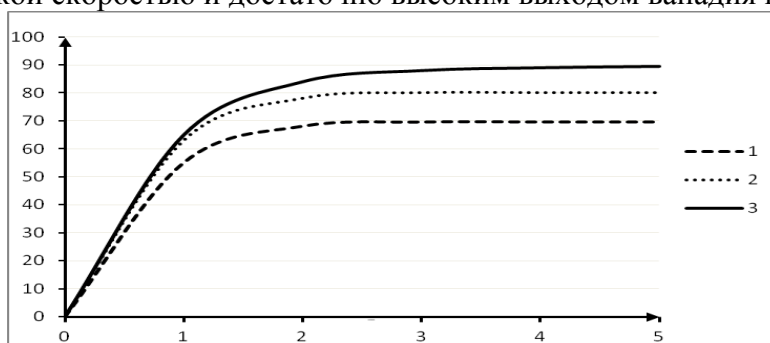
На мономинеральных образцах роскоэлита и корвусита (табл.5.22) были проведены исследования по кинетике выщелачивания ванадия при условиях, описанных выше.

Таблица 5.22

**Состав мономинеральных образцов ванадия**

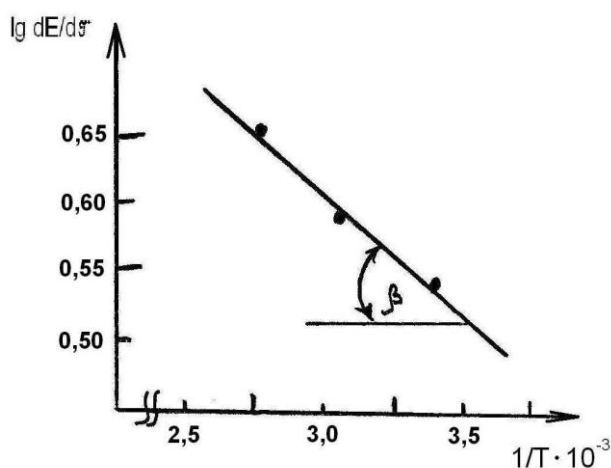
Образец	Содержание, %				
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O
Роскоэлит-содержащий	3,47	6,86	14,3	65,2	0,5
Корвусит – содержащий	2,56	2,77	10,1	69,9	0,2

Кинетические кривые выщелачивания ванадия из ковуситсодержащего образца представлены на рис.5.25. Как видно из кинетических кривых выщелачивания, извлечение ванадия протекает с высокой скоростью и достаточно высоким выходом ванадия в раствор.



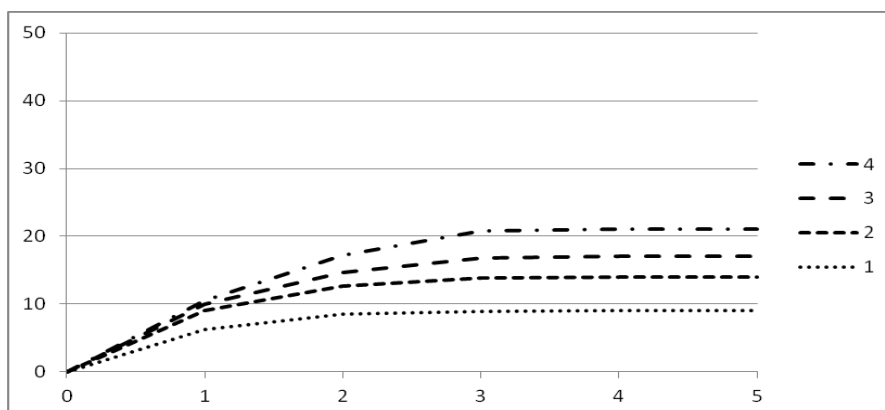
**Рис.5.25. Кинетика выщелачивания ванадия из ковуситсодержащего образца при исходной концентрации  $H_2SO_4 = 20$  г/л и температурах,  $^{\circ}C$ : 1- 25; 2 – 60 и 3 – 80**

На базе полученных кинетических зависимостей были рассчитаны скорости реакций ( $dE/d\tau$ ) выщелачивания путём построения касательных и определения тангенса угла наклона для каждой кинетической кривой. Построение зависимостей в координатах  $\lg dE/d\tau - 1/T \cdot 10^{-3}$  (рис.5.26), позволило определить  $\text{tg}\beta = 0,833$  и рассчитать кажущуюся энергию активации,  $E_{\text{КАЖ}} = 15,93$  кДж/моль. Установленное значение кажущейся энергии активации говорит о том, что процесс выщелачивания ванадия из ковуситсодержащего образца находится в диффузионной области.



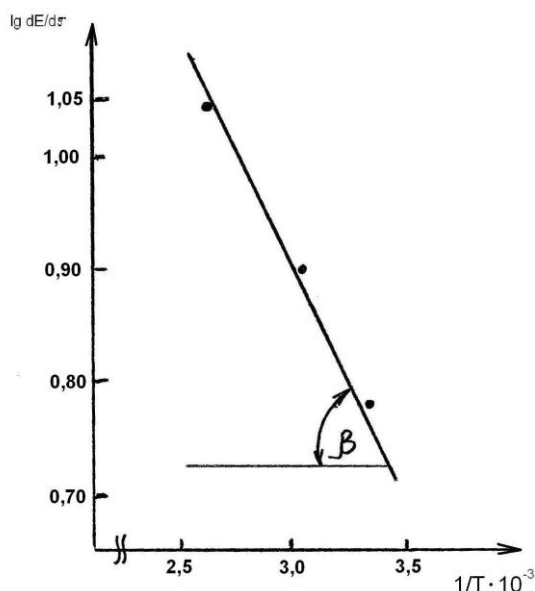
**Рис.5.26. Определение кажущейся энергии активации для ковуситсодержащего образца**

На рис.5.27 представлены кинетические кривые выщелачивания ванадия из роско-элитсодержащего образца. Как видно из этих кинетических кривых выщелачивания, извлечение ванадия протекает с заметно меньшей скоростью и невысоким выходом ванадия в раствор.



**Рис.5.27. Кинетика выщелачивания ванадия из роскоэлитсодержащего образца при исходной концентрации  $H_2SO_4 = 20$  г/л и температурах,  $^{\circ}C$ : 1- 25; 2 – 40; 3 – 60 и 4-80**

Были также рассчитаны скорости реакций ( $dE/dt$ ) выщелачивания путём построения касательных и определения тангенса угла наклона для каждой кинетической кривой. Построение зависимостей в координатах  $\lg dE/dt - 1/T \cdot 10^{-3}$  (рис.5.28), позволило определить  $\text{tg}\beta = 2,83$  и рассчитать  $E_{\text{КАЖ}} = 54,12$  кДж/моль. Установленное значение кажущейся энергии активации говорит о том, что процесс выщелачивания ванадия из роскоэлитсодержащего образца находится в кинетической области.



**Рис.5.28. Определение кажущейся энергии активации для роскоэлитсодержащего образца**

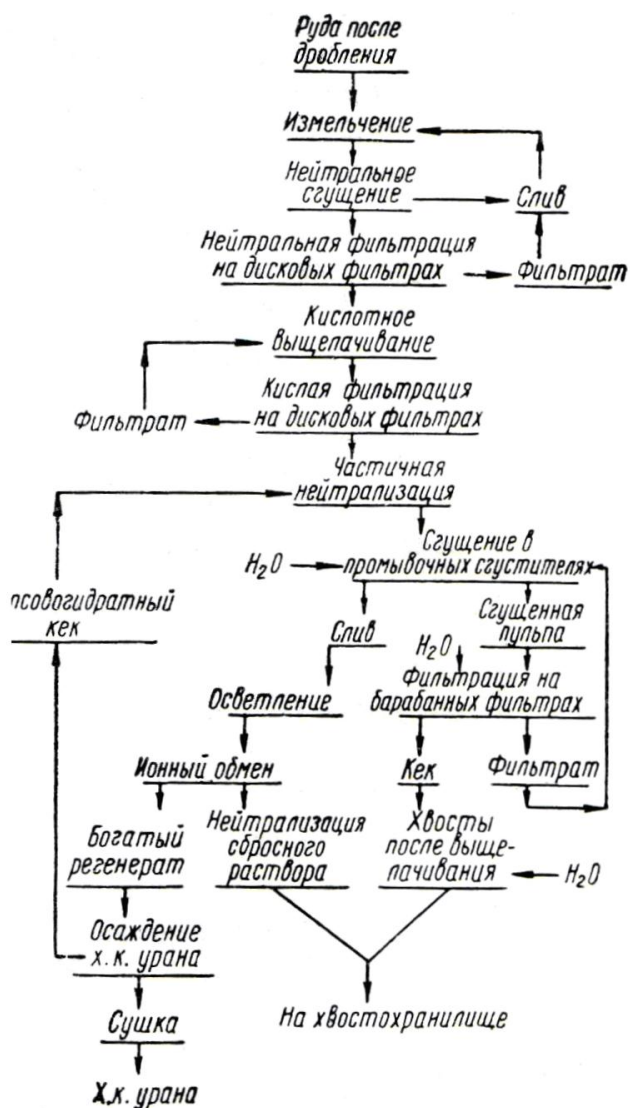
Изложенные исследования позволяют сделать вывод о том, что упорность чёрносланцевых руд в отношении выщелачивания ванадия обусловлена присутствием в руде значительной части ванадия в виде упорного минерала роскоэлита. Так как сернокислотное выщелачивание роскоэлита протекает в кинетической области, то наиболее эффективным путём интенсификации процесса выщелачивания ванадия является повышение температуры и концентрации серной кислоты. Это возможно реализовать только в условиях автоклавного выщелачивания. В условиях кучного выщелачивания это осуществить невозможно, и поэтому при разработке ТЭО для варианта кучного выщелачивания ванадия из руд необходимо ориентироваться на извлечение ванадия на уровне 20 -30%.

## **ГЛАВА VI. Агитационное выщелачивание урановых руд**

### **6.1. Сернокислотное выщелачивание высококремнистых руд**

При тонкой вкрапленности урановых минералов руды трудно поддаются механическому обогащению, и поэтому всю массу рудного материала передают на гидрометаллургический завод. Содержание карбонатов кальция и магния в высококремнистых рудах невелико, поэтому такие руды обычно выщелачивают серной кислотой. Пред выщелачиванием руду дробят и измельчают до класса  $-0,074$  мм (выход готового класса 60%). Измельчённую руду обезвоживают на дисковых фильтрах. Пульпа с 65-70% твёрдого выщелачивается серной кислотой с добавкой в качестве окислителя хлората натрия. Продолжительность выщелачивания при  $60-65^{\circ}C$  составляет 48 ч; расход серной кислоты 50-55 кг, хлората натрия – 1-2 кг на 1 т руды. Избыточную кислотность поддерживают на уровне 50-70 г/л. Для снижения расхода кислоты до 35 – 40 кг/т часть кислого раствора возвращают на выщелачивание исходной руды. Выщелачивание проводят в пачуках с воздушным перемешиванием; извлече-

ние урана составляет 95%. Технологическая схема переработки высококремнистых урановых руд месторождения Блайнд – Ривер (Канада) приведена на рис.6.1. По этой схеме работает урановый завод «Консолидейтед» производительностью 6000 руды в сутки.



**Рис.6.1. Схема переработки высококремнистых урановых руд месторождения Блайнд – Ривер (Канада)**

Типичный состав продуктивного уранового раствора, полученного выщелачиванием руд Блайнд – Ривер, приведён в табл.6.1.

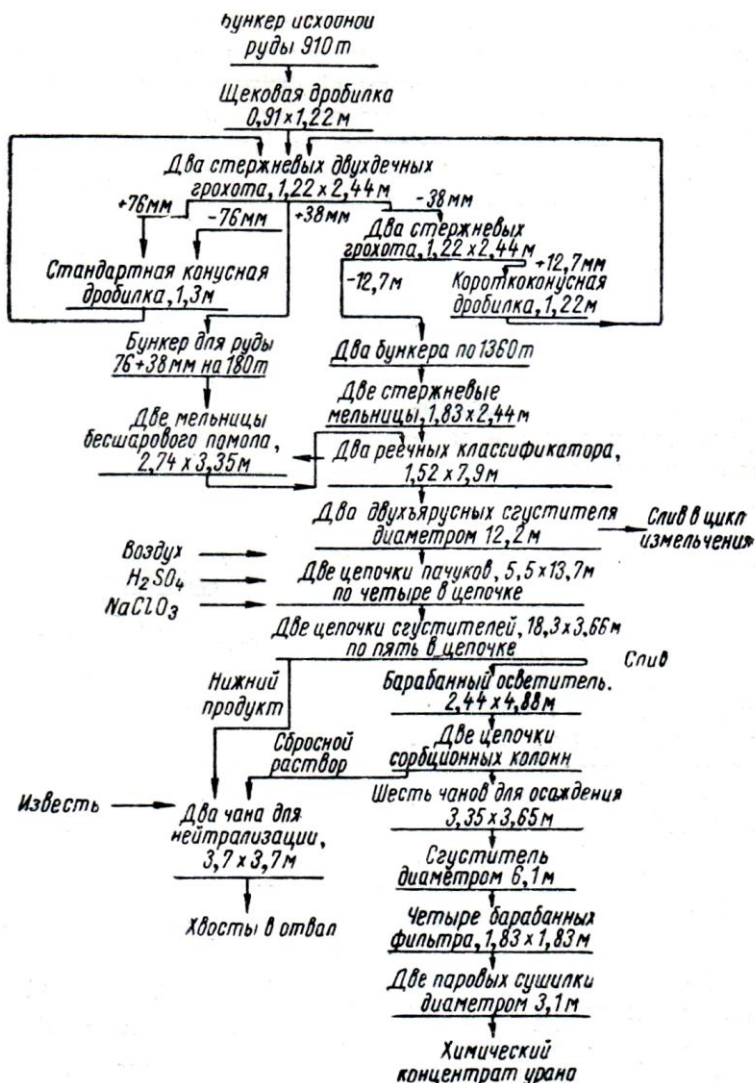
Таблица 6.1

**Состав продуктивных урановых растворов**

Компонент	U	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	Th	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>+2</sup>
Содержание, г/л	0,59	2,4	30,9	0,2	0,1	0,4	0,04	0,34	0,96	1,5	2,5

Руды месторождения Банкрофт (Канада) относятся к пегматитовому типу. Уран представлен в руде сложными тонковкрапленными урансодержащими минералами; основные нерудные минералы – полевой шпат и кварц. Содержание урана в рудах в среднем 0,1 %. Перед выщелачиванием руду измельчают до класса -0,074 мм. После измельчения пульпу сгущают до содержания 62% твёрдого в нижнем сливе. Сгущённый продукт направляют на выщелачивание, верхний слив – возвращают на измельчение. Выщелачивание урана проводят в пачуках при 30-35<sup>0</sup>С в течение 48 ч, поддерживая рН=1,8. Расход серной кислоты составляет 45 кг/т, хлората натрия 1 кг/т руды. Твёрдое отделяют от жидкого методом противоточной декантации. Перед сорбцией слив из головного сгустителя подвергают контрольной фильтра-

ции. Извлечение урана достигает 94-96%. Технологическая схема процесса представлена на рис.6.2.



**Рис.6.2. Схема переработки руды месторождения Банкрофт**

Методом серноокислотного выщелачивания извлекают также уран из руд месторождения Витватерсранд (ЮАР). Эти руды состоят из сланцев и кварцитов с прослойками конгломератов, в которых сконцентрированы сульфидные минералы. В рудном материале содержится: U – 0,02 – 0,03%, SiO<sub>2</sub> – 85-95%, Fe – 0,5-0,7%, Al – 0,2-1,5%, S – 0,2-1,0%, Au до 30 г/т. Сначала из руды методом цианирования извлекают золото, а затем серной кислотой выщелачивают уран. Руду перед выщелачиванием урана отмывают от цианидов и извести. Технологическая схема переработки руды представлена на рис.6.3, состав уранового раствора – в табл.6.2.

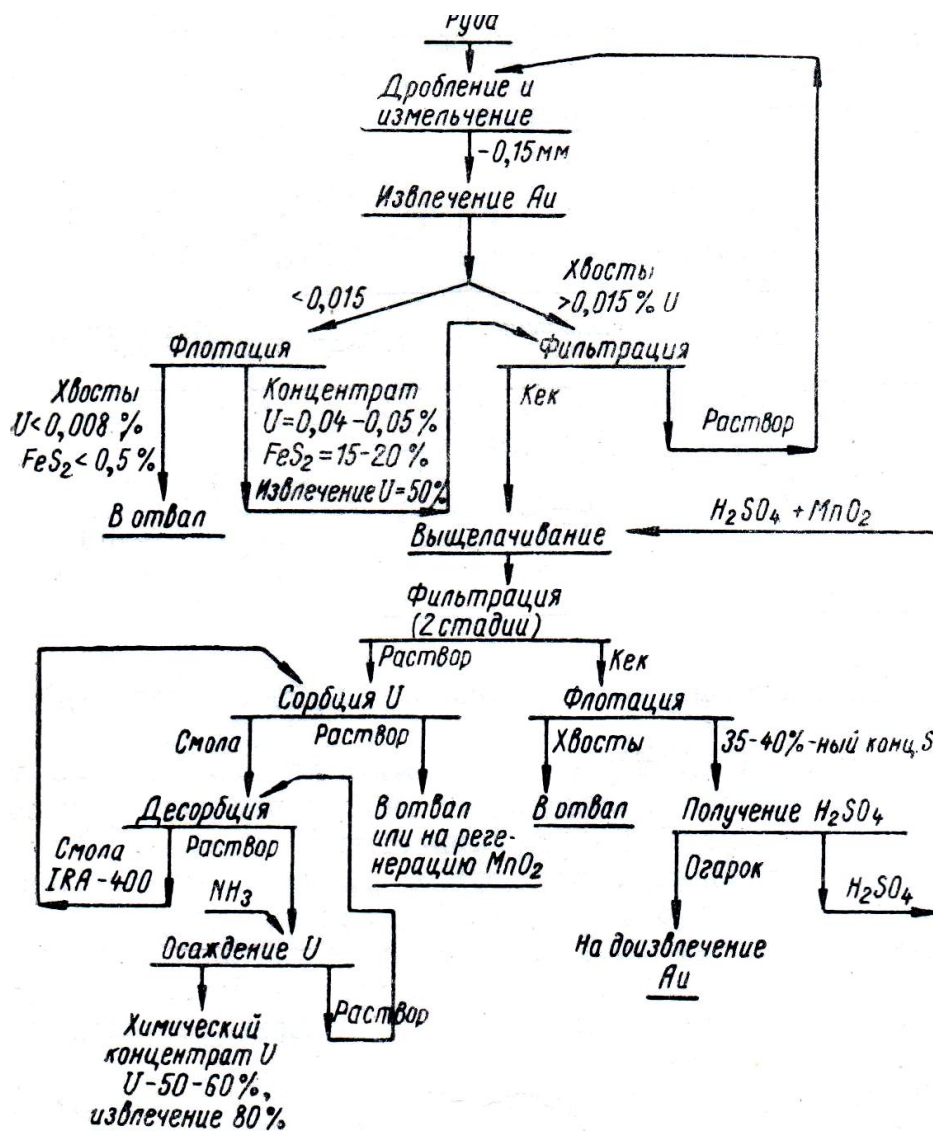


Рис.6.3. Схема переработки руды месторождения Витватерсранд (ЮАР)

Таблица 6.2

Состав продуктивных урановых растворов

Компонент	U	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>+2</sup>
Содержание, г/л	0,12	5,0	30,0	7,5	0,03	0,3	1,0	1,5	0,88	2,0	2,0

На заводе фирмы «Эксон» (США) производительностью 3200 т руды в сутки перерабатывают песчаники. Выгружаемая из мельниц пульпа плотностью 70% твёрдого, измельчённая до крупности -0,59 мм, подаётся на выщелачивание в восьми деревянных последовательно установленных чанах размером 5,5x5,5 м, вместимостью 125 м<sup>3</sup> каждый. Чаны оборудованы турбинными шестилопастными гуммированными мешалками с гуммированными валами. Мощность их приводов 30 кВт. Продолжительность выщелачивания 8 ч, окислитель – хлорат натрия. Расход реагентов: серной кислоты – 27 кг/т, хлората натрия – 0,45 кг/т руды. Добавка кислоты и хлората натрия регулируется автоматически по значениям pH и ОВП.

Условия выщелачивания: температура 35<sup>0</sup>С, Т:Ж = 1:1, начальное значение pH = 0,9, конечное – pH = 1,5; начальное значение ОВП = 430 мВ, конечное - ОВП = 460 мВ.

Разделение пульпы и промывку осадков осуществляет методом противоточной декантации. Продуктивный рабочий раствор, содержащий 600 мг/л урана направляют на экстракционную переработку. (См. Глава 12).

Технологическая схема выщелачивания урана на заводе «Эксон» представлена на рис.6.4.

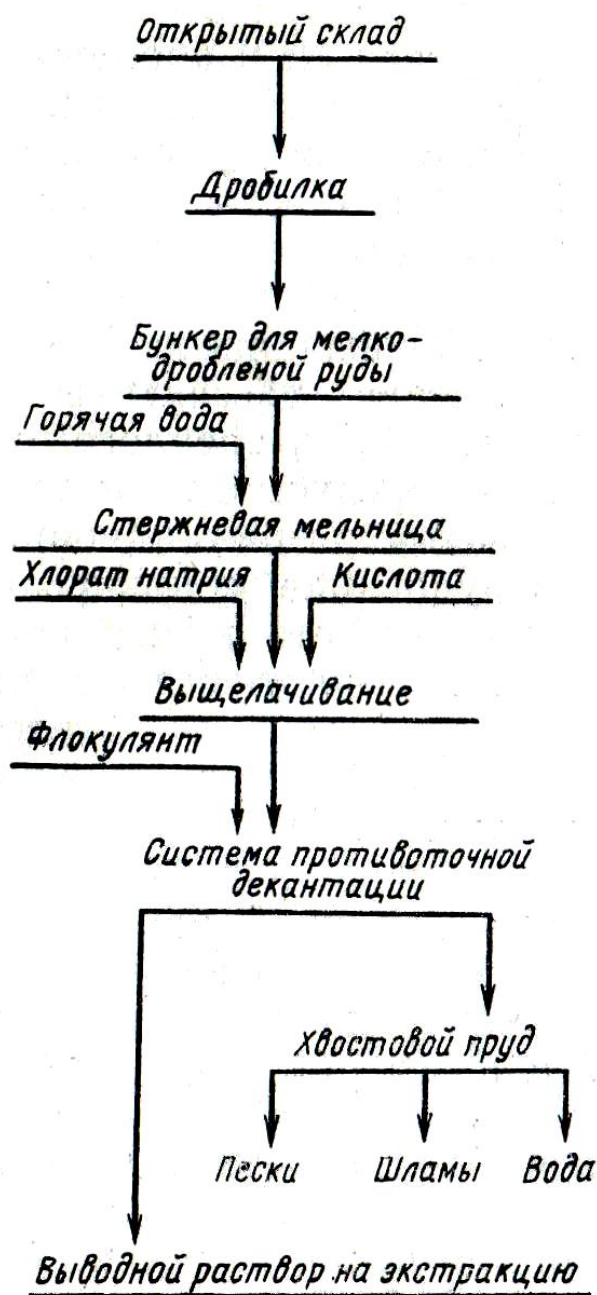
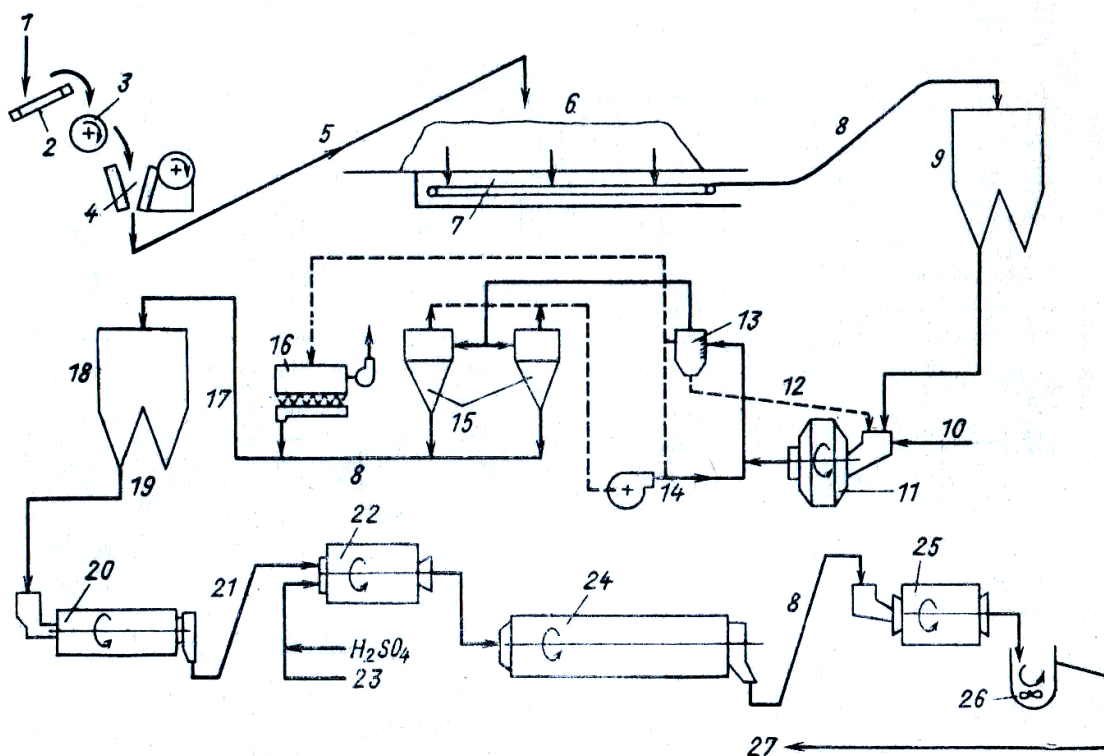


Рис.6.4. Технологическая схема выщелачивания урана на заводе «Эксон»

Оригинальная схема выщелачивания урана внедрена на заводе в Арли (Нигер). Схема предусматривает выщелачивание руды концентрированной серной кислотой. По сравнению с традиционным методом выщелачивания этот метод обладает рядом преимуществ: сокращается продолжительность выщелачивания, нет необходимости в тонком измельчении руды и во внешних источниках тепла, так как выделяющегося в ходе реакции тепла достаточно для поддержания температуры на уровне 60-70<sup>0</sup>С; не требуется добавка окислителей (концентрированная серная кислота – отличный окислитель); уменьшается расход кислоты на 60% и воды более чем на 60 %. недостаток метода – необходимость применения более сложного процесса сухого измельчения. Технологическая схема узла дробления и выщелачивания руды на заводе в Арли представлена на рис.6.5.



**Рис.6.5. Технологическая схема узла дробления и выщелачивания руды на заводе в Арли:**

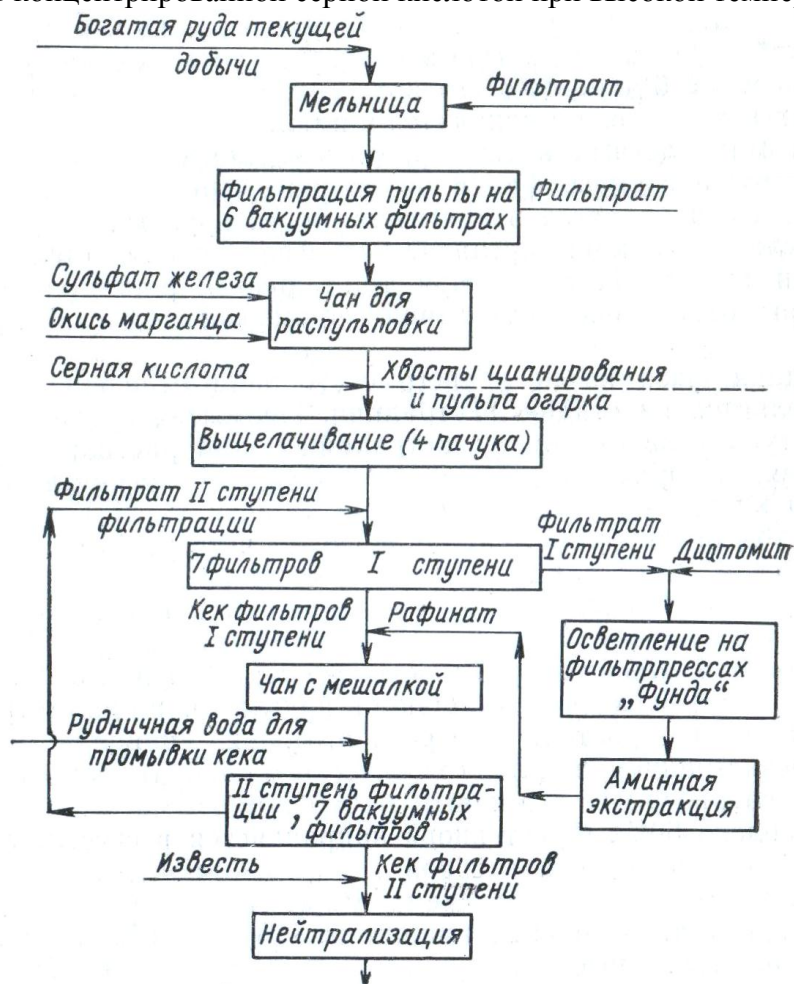
1 – руда текущей добычи; 2 – отсасывающий вентилятор; 3 – дисковый грохот; 4 – дробилка; 5, 8, 21 – транспортёры; 6 – открытый склад; 7 – подача руды на транспортёр; 9 – бункер для руды перед измельчением; 10- обогрев газом при  $600^{\circ}\text{C}$ ; 11, 25 – мельницы; 12 – надрешётный продукт; 13 – селектор; 14 – вентилятор; 15 – два циклона; 16 – рукавные (мешочные) фильтры; 17 – подъёмник; 18 – бункер для измельчённой руды; 19 – измельчённая руда крупностью 0 – 800 мкм; 20 – подогревательное устройство; 22 – аппарат для замеса; 23 – вода; 24 – аппарат для выдержки пасты; 26 – три отстойника; 27 – пульпа на разделение жидкого и твёрдого

По этой схеме руду, представленную песчаником с содержанием урана 0,25 – 0,3%, направляют на сухое измельчение. В мельнице происходит подсушка руды при  $100^{\circ}\text{C}$  путём обогрева нефтяной горелкой. Мельница обеспечивает крупность измельчения от 300 до 800 мкм. Рудная пыль извлекается системой мешочных фильтров. Измельчённый продукт направляется во вращающийся футерованный кислотостойким материалом барабан, где он орошается горячей водой и концентрированной серной кислотой (расход кислоты 65-75 кг/т воды). Массу (желательно гранулированную) выдерживают в течение 2,5-3 ч во вращающихся цилиндрах длиной 36 м и диаметром 4 м, аналогичных тем, что используются на цементных заводах. После выдержки гранулированная пульпа поступает сначала в аппарат измельчения, представляющий также вращающийся барабан, в который добавляют воду, а затем в чаны с коническим днищем для получения однородной пульпы. На различных этапах этой операции производится корректировка pH во избежание осаждения урана. Гомогенную пульпу направляют в классификатор с перфорированной диафрагмой с размером отверстий 150 мкм. Нижний слив классификатора – пески с размером частиц более 150 мкм – промывают в системе из пяти последовательно установленных классификаторов, затем пропускают через обезвоживающий грохот и направляют в хвосты.

Верхний продукт классификатора промывают в шести сгустителях диаметром 22 м. Осветление раствора производится на трёх фильтрах. Продуктивный рабочий раствор поступает на выделение урана экстракцией.

Многие южноафриканские заводы перерабатывают хвосты цианирования заводов по извлечению золота, но некоторые заводы работают на смешанном сырье или на руде.

Например, завод «Дрифонтейн» перерабатывает руду текущей добычи, огарок завода по производству серной кислоты и хвосты цианирования. На этом заводе по переработке руд различают богатую и бедную руду. К богатой относится фракция, составляющая 30% всего объёма руды, но содержащая более 60 % всего урана. Богатую руду, раздробленную до крупности более 6 мм, измельчают до крупности – 0,075 мм в мельнице мокрого помола. Из мельницы выгружается пульпа плотностью 75-80 % твёрдого при содержании урана в твёрдом 0,34 %. При выщелачивании руды добавляют в качестве окислителя раствор  $Fe_2(SO_4)_3$ , получаемый на собственном сернокислотном заводе из огарка. Для получения  $Fe_2(SO_4)_3$  огарок обрабатывают концентрированной серной кислотой при высокой температуре.



**Рис. 6.6. Технологическая схема измельчения, выщелачивания и фильтрации на заводе «Дрифонтейн»**

Перед выщелачиванием пульпу сначала собирают в чане, а затем подают на фильтрацию на шести барабанных вакуумных фильтрах диаметром 4,8 м, длиной барабана 5,5 м и площадью поверхности фильтрования  $83 \text{ м}^2$ . Фильтрат возвращают в цикл измельчения. Кек фильтров распульповывают в чане (размером 3х3 м) фильтратом второй ступени фильтрации до плотности 1680 г/л. В чан также добавляют  $Fe_2(SO_4)_3$ . Из чана пульпа поступает на выщелачивание в цепочке из четырех последовательно установленных пачуков диаметром 10 м, высотой 14,5 м с вводами подачи сжатого воздуха для перемешивания пульпы и трубопроводами подачи острого пара для подогрева пульпы до  $60^\circ\text{C}$ .

В первый пачук добавляют концентрированную серную кислоту, так что концентрация свободной кислоты составляет 8 г/л. Продолжительность выщелачивания составляет 22 ч. На стадии выщелачивания в раствор переходит до 85 % урана. Отделение раствора осуществляют фильтрацией в две ступени. На первой ступени установлены семь вакуумных барабанных фильтров. В фильтрат первой ступени переходит 90% всего выщелоченного урана.

Для повышения извлечения водорастворимого урана кек первой стадии фильтрации распульповывают обратным рафинатом и подают на вторую ступень фильтрации. Кек второй ступени промывают технической водой. Извлечение выщелоченного водорастворимого урана на второй ступени отмывки удаётся повысить ещё на 8 %.

Кек второй ступени фильтрации снова распульповывают технической водой и насосом перекачивают в чан для нейтрализации известью. Продуктивный рабочий раствор (фильтрат первой ступени) подвергают контрольной фильтрации и отправляют на экстракционное извлечение урана. На рис. 6.6 показана технологическая схема измельчения, выщелачивания и фильтрации на заводе «Дрифонтейн».

## 6.2. Сернокислотное выщелачивание карнотитовых руд

Карнотитовые руды, перерабатываемые на многих урановых заводах США, относятся к осадочному типу и представляют собой песчаники, содержащие карбонаты и глинистые материалы. Основной урановый минерал – карнотит; из других урановых минералов присутствуют настуран и урановые черни. Содержание урана в рудах от 0,2 до 0,25%, ванадия – от 0,05 до 0,5%. Руды сравнительно мягкие, поэтому их измельчают в одну стадию до класса – 0,5мм. Выщелачивание проводят серной кислотой, в качестве окислителя используют пиролюзит или хлорат натрия. Рассмотрим несколько технологических схем переработки карнотитовых руд.

На самом крупном в мире урановом заводе «Керр – Мак – Ги» (США) производительностью 7000 т руды в час перерабатывают низкокарбонатную руду, представленную песчаником и содержащую до 0,2% урана, 0,01-0,03% Мо и 0,05-0,2%  $V_2O_5$ .

Технологическая схема завода по переработке карнотитовой руды представлена на рис.6.7. На завод руда поступает в самосвалах и после взвешивания и определения влажности разгружается в один из 16 бункеров вместимостью 1000 т руды каждый. Отсюда погрузочные машины подают руду партиями примерно по 2000 т на два колосниковых грохота, установленных над щёковой дробилкой первой стадии дробления, которая дробит руду до крупности – 100 мм. Вторая стадия дробления (до – 25 мм) осуществляется в двух молотковых дробилках, работающих в замкнутом цикле с двумя грохотами. Затем на станции опробования из каждой партии руды в 200 т автоматически отбирают пробу массой 90 кг, вручную сокращают её до 170 г и определяют концентрацию урана в данной партии. После шихтовки руду из бункеров для мелкодробленой руды направляют на измельчение до крупности – 0,059мм в стержневых мельницах, работающих в открытом цикле. Производительность мельниц 100 т/ч.

Начиная со стадии измельчения все технологические операции производят в двух не зависящих друг от друга аналогичных секциях. Перед выщелачиванием пульпу плотностью 65 % твёрдого разбавляют обратными растворами, полученными на операции осветления для получения пульпы плотностью 50 % твёрдого.

Выщелачивание производится в 14 стальных гуммированных чанах диаметром 4 м и высотой 4,2 м, оборудованных мешалками турбинного типа и установленных по самотечной схеме. В качестве окислителя используют хлорат натрия, продолжительность выщелачивания 4 ч, температура 60<sup>0</sup>С, рН = 0,8-1,0; ОВП = 430 – 510 мВ.

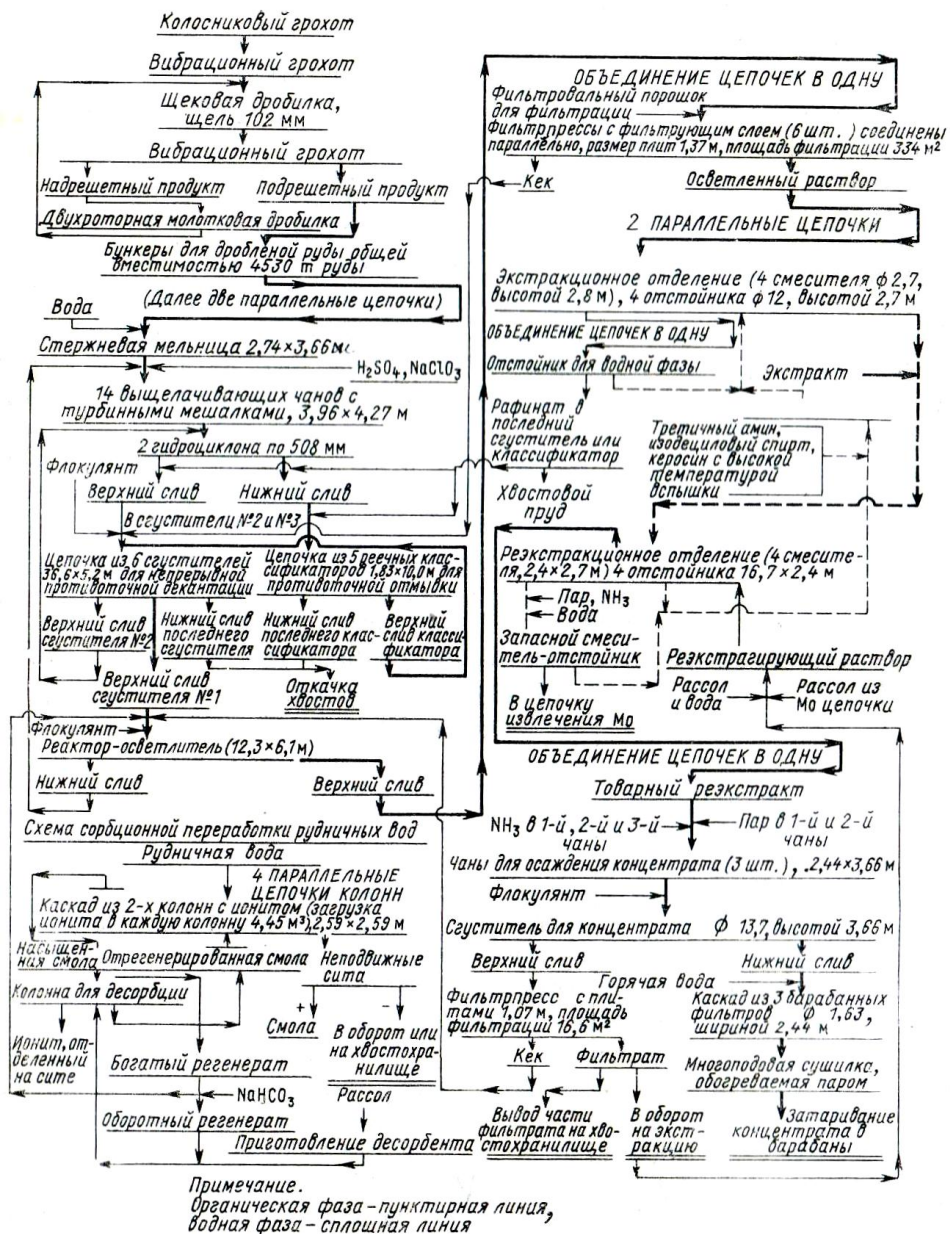


Рис.6.7. Технологическая схема завода «Керр – Мак – Ги» (США)

Пульпу после выщелачивания направляют на разделение. Пески и шламы разделяют в двух гидроциклонах диаметром 508 мм. Пески отмывают в пяти последовательно установленных речных классификаторах и сбрасывают в хвостохранилище. Шламы поступают на отмывку в систему противоточной декантации, состоящую из шести сгустителей диаметром 36 м и высотой 5,2 м, в которые добавляют флокулянт в количестве 0,018 кг/т руды. Хвостовую шламовую пульпу также сбрасывают на хвостохранилище. Выводной раствор из сгустителя №1 дополнительно осветляется в специальном осветлителе диаметром 18 м и высотой 6 м, а затем фильтруется на шести автоматических фильтр - прессах с общей площадью фильтрации 342 м<sup>2</sup>. Продуктивные растворы после отмывки песков и шламов объединяются и направляются на экстракционное извлечение урана.

На другом американском заводе «Юравэн» также перерабатывают карнотитовые руды с содержанием урана 0,2 % и ванадия 1 %. Технологическая схема этого завода представлена на рис.6.8.

Руда на завод доставляется самосвалами. После взвешивания и опробования на влажность руду сыпают в один из восьми бункеров вместимостью 50 т, из которых подают на дробление.

Дробление осуществляется в одну ступень до крупности – 50 мм, затем руда подвергается опробованию цепным ковшевым пробоотборником и ленточными питателями подаётся на один из двух транспортёров, обслуживающих два отделения рудного самоизмельчения. Каждое отделение состоит из мельницы типа «Аэрофолл» с осадительной камерой, грохота для улавливания щепы, циклона и мокрого скруббера «Вентури». Сухая измельчённая руда транспортируется в один из семи бункеров и по мере необходимости подаётся на выщелачивание. Данная схема сухого измельчения позволяет избежать избыточного разбавления пульпы на стадии нейтрализации при последующем выщелачивании.

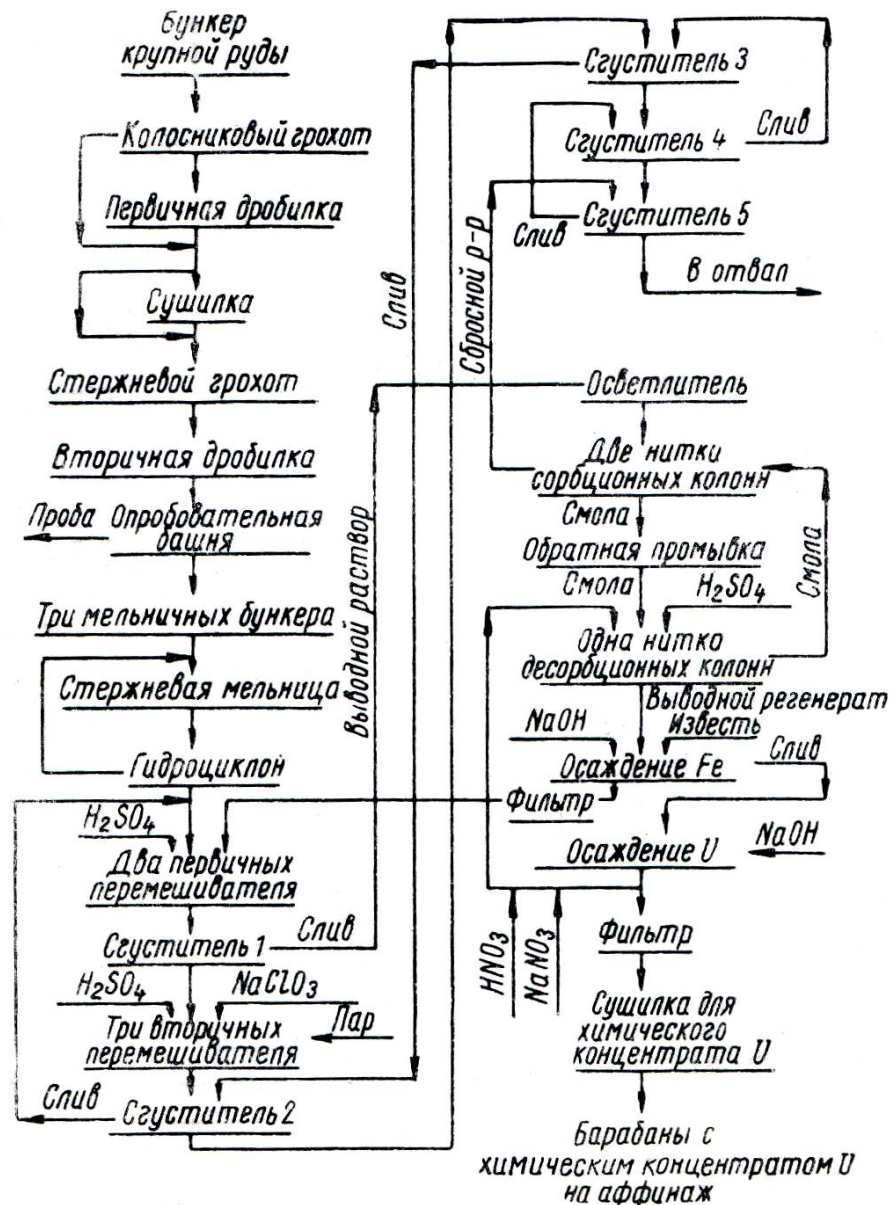


Рис. 6.8. Технологическая схема завода «Юравэн»

Для выщелачивания урана и ванадия на заводе принято двухстадийное выщелачивание, причём на второй стадии используется концентрированная серная кислота для улучшения выщелачивания ванадия.

На первой стадии процесс ведут в двух чанах, оборудованных мешалками и работающих параллельно, пульпа выгружается в третий общий чан, откуда её при pH = 1,2-1,8 направляют в сгуститель, из которого частично выщелоченная пульпа (нижний слив) поступает на вторую ступень выщелачивания; верхний слив перетекает в чан с мешалкой, куда добавляют аммиак для дополнительной нейтрализации до pH=2. Осадок, образующийся при этом, отделяют в специальном сгустителе и возвращают на первую ступень выщелачивания.

Верхний слив этого сгустителя является продуктивным раствором и хранится в одном из трёх чанов перед подачей на сорбцию.

Вторая ступень выщелачивания концентрированной кислотой протекает в 12 последовательно установленных деревянных чанах, футерованных стеклопластиком и оборудованных мешалками пропеллерного типа. Продолжительность выщелачивания 15-16 ч, Т:Ж = 1:1, температура 80<sup>0</sup>С. Расход кислоты 117 кг/т руды. Кислоту добавляют в первый чан для получения рН=0,15 -0,15, хлорат натрия (0,9 кг/т) дозируют во второй чан. Выгружаемая из последнего чана пульпа имеет рН = 0,5.

Разделение пульп производится методом противоточной декантации в пять ступеней в деревянных сгустителях диаметром 18 м, оборудованных гребками из нержавеющей стали и установленных по самотечной схеме. Нижний слив перекачивается насосами, а из последнего сгустителя пульпу направляют на хвостохранилище.

Для противоточной декантационной промывки на 1 т руды расходуется около 1 т оборотной воды из хвостовых прудков, в которую добавляют необходимое количество свежей воды. Коэффициент отмывки урана на этой стадии составляет 99 %.

Расход флокулянта составляет 0,09 кг/т руды. Флокулянт распределяется по питающим желобам перед каждым сгустителем. Плотность нижнего слива контролируется гамма – плотномерами. Растворы после выщелачивания имеют состав, представленный в табл.6.3.

Таблица 6.3

Состав продуктивных урановых растворов

Компонент	U	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sup>-2</sup> <sub>4</sub>	V	TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NO <sup>-</sup> <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al	Fe	Mo
Содержание, г/л	0,7-1,7	5,0-10	30,0-40	1-5	0,03	0,2	1,0	1,2-2,0	6-12	2,0-7,0	0,04

Растворы после выщелачивания направляют в один из трёх чанов с мешалками, в которые добавляют необходимое количество аммиака и SO<sub>2</sub>. Аммиак необходим для создания рН=2, а двуокись серы – для восстановления ванадия до четырёхвалентного состояния. Далее раствор направляют на сорбционное извлечение урана.

### 6.3. Сернокислотное выщелачивание урансодержащих фосфоритов

Урансодержащие фосфориты рассматриваются как весьма перспективное сырьё для производства урана. И хотя содержание урана в фосфоритах невелико (0,01 – 0,02%), огромные их запасы с одной стороны, и возможность получения фосфорных удобрений – с другой, делают этот вид сырья весьма привлекательным для промышленной переработки.

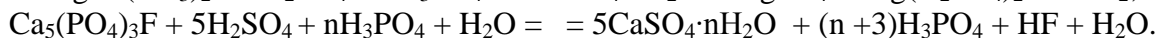
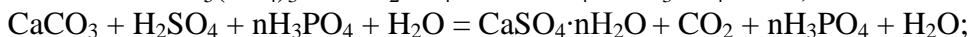
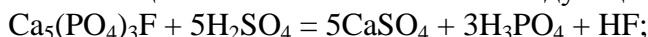
Уран в фосфоритах присутствует в виде изоморфной примеси в минералах фосфорите и апатите. В результате сернокислотного выщелачивания он переходит в раствор в виде сульфатных или смешанных сульфатно-фосфатных комплексов. Фосфор в фосфоритах представлен фторапатитом или гидроксилapatитом.

Существенное отличие процесса сернокислотного выщелачивания фосфоритов заключается в том, что процесс протекает с образованием новой твёрдой фазы – гипса. Из-за наличия в гипсе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> его называют фосфогипсом. Это обстоятельство сказывается на условиях выщелачивания: процесс ведут при повышенных температурах (80-85<sup>0</sup>С) и интенсивном перемешивании пульпы. Поскольку образующаяся пульпа поступает на фильтрацию, производительность которой определяется формой и размерами кристаллов фосфогипса, помимо температурного фактора учитывается также необходимость циркуляции пульпы и поддержания оптимальных концентраций серной и фосфорной кислот в жидкой фазе.

Собственно процесс сернокислотного выщелачивания фосфоритов и апатита с получением экстракционной фосфорной кислоты очень хорошо был отработан в химической промышленности и практически без изменения перенесён в гидрометаллургию урана. Отличительной особенностью гидрометаллургических заводов, перерабатывающих урансодер-

жащие фосфориты, явилось создание дополнительных цехов по выделению урана из растворов экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) методом жидкостной экстракции.

Процесс сернокислотного выщелачивания описывается следующими реакциями



Основные кинетические зависимости разложения фосфоритов представлены на рис.6.9 и 6.10.

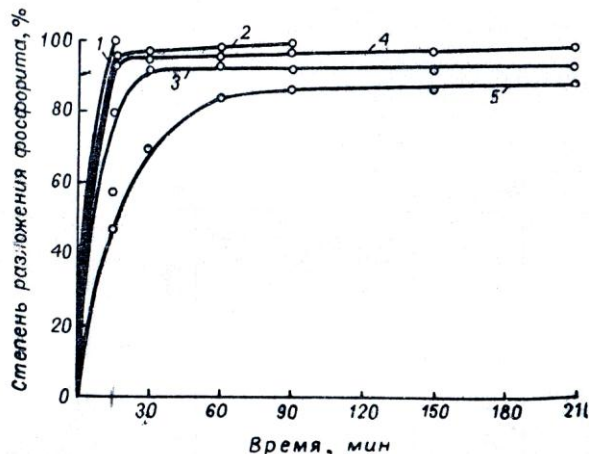


Рис.6.9. Кинетика разложения фосфорита при T:Ж = 1:4 и различной исходной концентрации серной кислоты, %: 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 70.

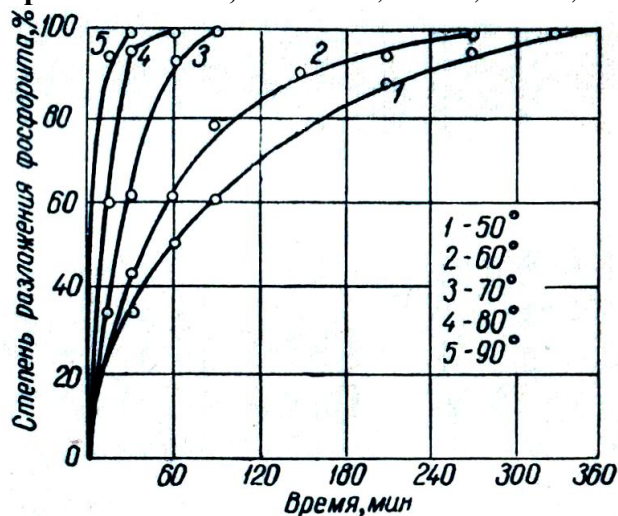
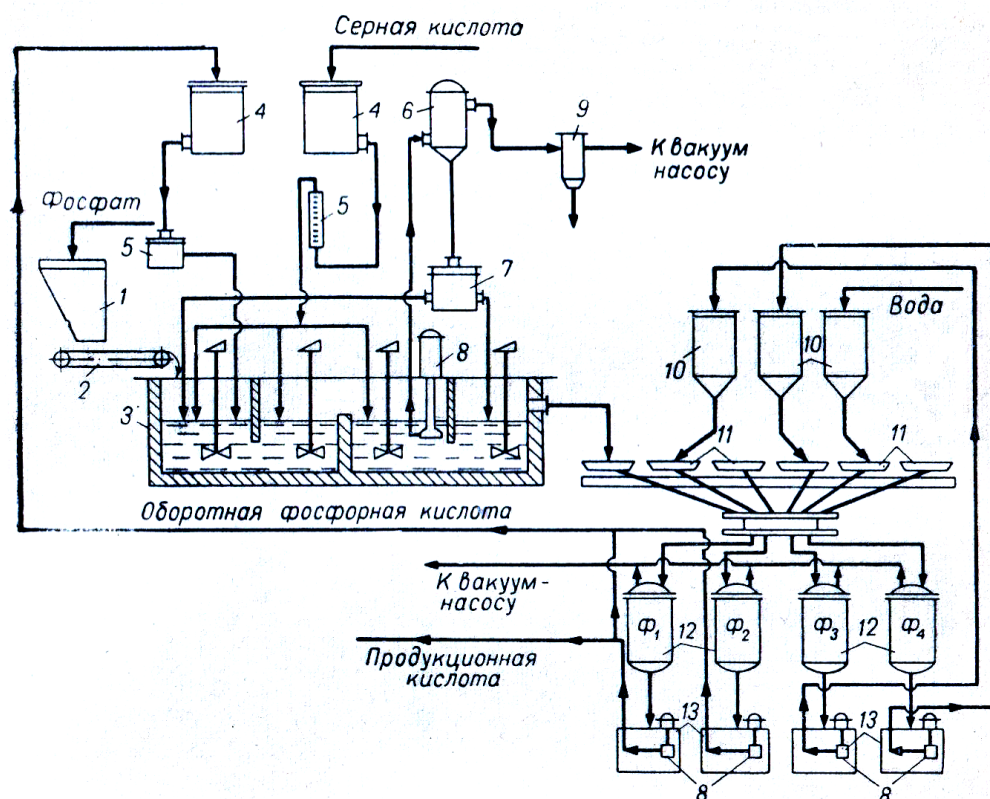


Рис.6.10. Кинетика разложения фосфорита при различных температурах

На рис.6.11 изображена схема сернокислотного выщелачивания фосфоритов с получением ЭФК, содержащей до 25 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Разложение фосфорита производится в четырехсекционном реакторе для выщелачивания (3) ёмкостью 600 м<sup>6</sup>. В каждой секции установлены три лопастные или пропеллерные мешалки. Переток пульпы через секции осуществляется при помощи перегородок попеременно – снизу вверх и сверху вниз. В первую секцию непрерывно поступает измельчённый до класса – 0,074 мм (60-80%) фосфорит из бункера (1) через ленточный дозатор (2). Сюда же подают обратную фосфорную кислоту и второй – промывной – фильтрат с фильтра, циркуляционную пульпу из вакуум – испарителя (6) и серную кислоту. Последняя может также поступать во вторую и третью секции реактора. Из третьей секции реактора часть пульпы перетекает в четвёртую секцию, откуда она идёт на фильтрацию; остальная пульпа подаётся погружным насосом (8) в вакуум – испаритель (6) и из него направляется в первую и четвёртую секции реактора.



**Рис.6.11. Схема сернокислотного выщелачивания фосфоритов с получением ЭФК:**

1 – бункер для фосфорита; 2 – ленточный весовой дозатор; 3 – реактор для выщелачивания; 4 и 10 – напорные баки; 5 – дозаторы кислот; 6 – вакуум – испаритель; 7 – распределитель пульпы; 8 – погружные насосы; 9 – барометрический конденсатор; 11 – лотки карусельного фильтра; 12 – вакуум – сборники; 13 – сборники фильтратов

На некоторых заводах используют батарейные реакторные системы, состоящие из 4 и более реакторов ёмкостью 50-85 м<sup>3</sup> с пропеллерными или турбинными мешалками, вращающимися со скоростью 400 – 600 об/мин. Газы и пары удаляются из реакторов в вытяжную систему.

Реакторы, мешалки, трубопроводы защищают от коррозии – от действия горячей ЭФК, содержащей серную, фосфорную и кремнефтористоводородную кислоты, а также от эрозии – истирания перемешиваемой пульпой.

Вакуум – испаритель представляет собой резервуар, где с помощью вакуум – насоса поддерживают пониженное давление. Вследствие этого поступающая в него жидкость закипает, и из неё выпаривается некоторое количество воды. Тепло, расходуемое на испарение, отнимается от пульпы, температура которой поэтому понижается. Таким образом, в вакуум – испарителе происходит одновременно охлаждение пульпы ( на 5-10<sup>0</sup>) и некоторое увеличение концентрации фосфорной кислоты за счёт удаления (испарения) воды.

В процессе выщелачивания поддерживают Ж:Т = 2-2,5:1; температуру 80-85<sup>0</sup>С, избыточную концентрацию серной кислоты 20-30 г/л. Время выщелачивания составляет 4-6 ч. Фильтрацию пульпы производят на карусельном лотковом фильтре, где фосфогипс отделяется и промывается водой либо в режиме противотока, либо в режиме перекрёстного тока (в этом случае требуется больше воды). Температуру промывной воды поддерживают на уровне 80-90<sup>0</sup>С. Отмытый фосфогипс удаляют на захоронение либо транспортёром, либо в виде пульпы. Обратную ЭФК возвращают на выщелачивание в реактор. Товарную ЭФК после дополнительного отстоя и охлаждения до температуры 30-35<sup>0</sup>С направляют на извлечение урана методом жидкостной экстракции.

В табл.6.4 представлен состав урансодержащих фосфоритов с одного из месторождений Флориды (США) и концентрация некоторых компонентов в продукционном (товарном) растворе ЭФК.

Таблица 6.4

Состав фосфоритов и растворов ЭФК на заводе в Бонни (Флорида, США)

Компонент	U	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	Al	F	Si	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sup>-2</sup> <sub>4</sub>
Содержание в фосфорите, %	0,01-0,02	30-33	0,4-1,8	0,3-0,6	3,0-3,9	3-5	-	-
Концентрация в ЭФК, г/л	до 200 мг/л	300-400	2-5	1,5-2,5	10-12	2-4	20-30	40-60

#### 6.4. Сернокислотное выщелачивание урановых руд под давлением

Как подробно было описано в разделе 5.4.1 (рис.5.8), применение давления позволяет сократить продолжительность выщелачивания, повысить степень извлечения урана в раствор и уменьшить расход серной кислоты. Кроме того, этот метод пригоден для водного выщелачивания урановых руд, содержащих сульфиды (пирит), или добавляемых в процесс искусственно. В руде месторождения Радий - Хилл уран находится в труднорастворимом минерале – давидите. При обычном выщелачивании приемлемую степень извлечения урана в раствор можно получить только с помощью концентрированной серной кислоты. При этом помимо большого расхода кислоты в раствор переходит большое количество примесей, усложняющих дальнейшую переработку.

Выщелачивание той же самой руды при повышенной температуре и под давлением кислорода значительно улучшает технологические показатели процесса: в три раза уменьшается расход кислоты, сокращается время выщелачивания, получаются более чистые растворы урана.

Весьма эффективен водный метод выщелачивания урановых руд, содержащих сульфиды, под давлением кислорода или воздуха и при повышенной температуре. Окисление сульфидов протекает удовлетворительно при 130-150<sup>0</sup>С и давлении 5-10 атм. Четырёхвалентный уран полностью окисляется до шестивалентного.

Метод автоклавного выщелачивания испытан для руд пегматитового типа месторождения Рам-Джангл (Австралии). Здесь было достигнуто извлечение 94-98 % при давлении кислорода 10-15 атм и температуре 140-150<sup>0</sup>С.

#### 6.5. Карбонатное выщелачивание урановых руд

Карбонатное выщелачивание урановых руд применяется реже сернокислотного. Вместе с тем этот метод имеет преимущества перед кислотным особенно, когда выщелачиванию подлежат высококарбонатные руды. Кроме того, карбонатное выщелачивание обеспечивает получение менее загрязнённых растворов, предполагает использование оборудования из обыкновенных сталей.

Первый завод «Биверлодж» был построен в 1953 году канадской фирмой «Эльдорадо ньюклар». Общая технологическая схема завода приведена на рис. 6.12.

Производительность завода по руде составляет 1800 – 2000 т/сутки. Содержание урана в руде 0,2%, основной минерал – смолка, довольно тонко рассеянная в руде, в которой содержится также пирит в количестве от 1 до 2,5 %. После первичного дробления фракция крупностью + 75 мм, составляющая 35 % всей руды, подаётся на радиометрическую сортировку. Выход отвальных хвостов составляет 50-60 %, содержание урана в хвостах 0,021 %. Обогащённая руда подаётся в мельницу рудного самоизмельчения, разгрузка которой направляется на грохочение в две ступени (размер отверстий грохотов 6,3 и 2 мм) и гидроциклонирование. Фракция + 6,3 мм вместе с частью фракции + 2 мм и песками гидроциклонирования поступает в классификатор шаровой мельницы второй стадии измельчения. Слив

гидроциклонов вместе со сливом классификатора второй стадии измельчения подаётся на флотацию пирита.

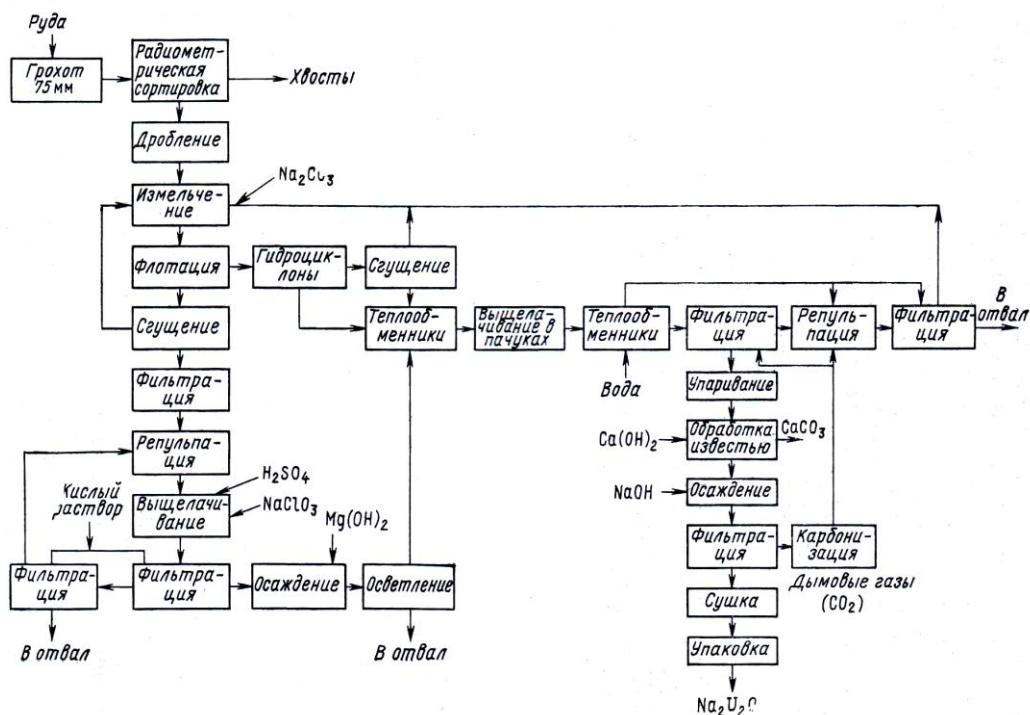


Рис.6.12. Общая технологическая схема завода «Биверлодж»

Флотацию осуществляют с использованием 6% - ного раствора изопропилового ксантата в количестве 0,09 кг/т (в пересчёте на твёрдое). Продолжительность перемешивания пульпы с раствором ксантата составляет 6 минут. Флотацию производят в содовой среде при  $pH = 10$ . Содержание серы в хвостах флотации составляет 0,05 – 0,06 %.

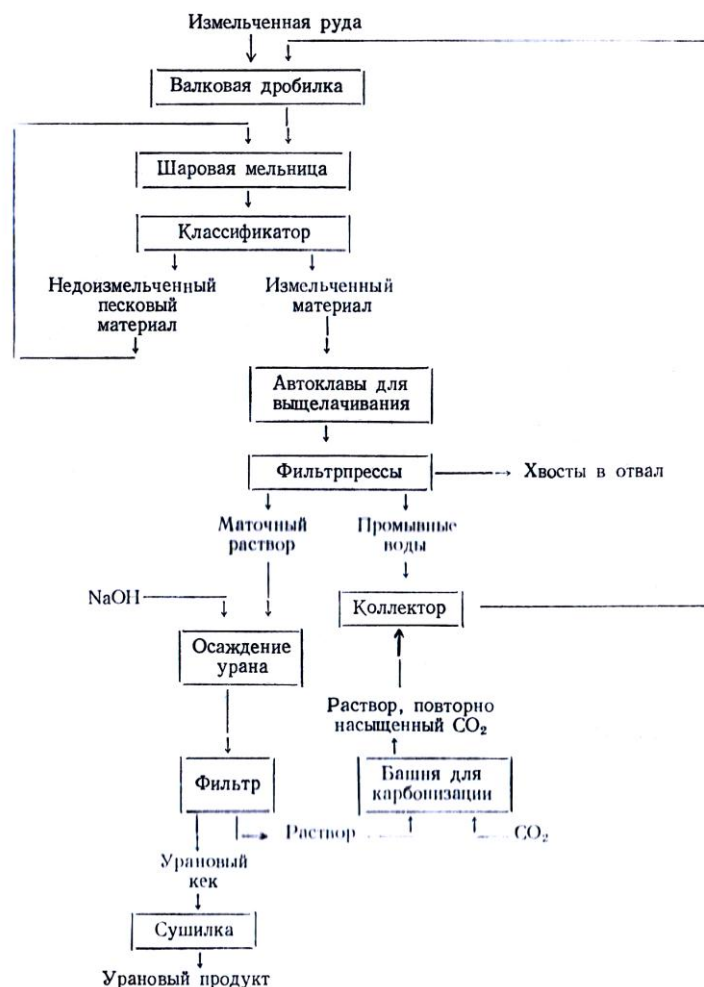
Готовый концентрат, содержащий примерно 50 % пирита и 0,25-0,4 % урана, подвергается кислотному выщелачиванию в течение 3 ч при  $pH = 2$  в специальном реакторе. Расход серной кислоты составляет 33,75 кг/т концентрата. Пульпу фильтруют, урансодержащий раствор направляют на осаждение урана окисью магния. Извлечение урана из концентрата флотации составляет 90 %. Хвосты флотации и осадок с фильтра направляют на содовое выщелачивание.

Первоначально содовое выщелачивание осуществляли в автоклавах (давление 7,7 атм, температура  $104^{\circ}C$ , время 16 ч), а затем перешли на выщелачивание в пачуках. Выщелачивание пульпы с Т:Ж =1:1 производится при температуре  $82^{\circ}C$ . Перемешивание пульпы осуществляется эрлифтными трубами диаметром 635 мм, в которых установлены мешалки пропеллерного типа диаметром 558 мм. Благодаря такому перемешиванию обеспечивается более быстрое и тщательное перемешивание пульпы с кислородом и более высокое извлечение урана. Урансодержащий раствор после выщелачивания отделяют от осадка фильтрацией. Уран из раствора осаждается едким натром при  $50-55^{\circ}C$  в течение 12 ч. Пульпу химического концентрата урана фильтруют на фильтрпрессах. Фильтрат направляют в башни для карбонизации, а химический концентрат сушат и затаривают.

На заводе компании «Анаконда копер майнинг» в Грантсе (США) используют автоклавное карбонатное выщелачивание урановых руд. Схема выщелачивания и осаждения приведена на рис. 6.13. После обычного дробления и отбора проб измельчённая руда с помощью питателей подаётся из бункеров по ленточному транспортёру непосредственно в валковую дробилку, работающую в открытом цикле. Материал, выходящий из валковой дробилки, поступает в шаровую мельницу, которая работает в замкнутом цикле с мокрым циклоном, выполняющим функцию классификатора. Весь цикл измельчения производится в карбонатном растворе.

Измельчённую руду затем загружают в автоклавы для выщелачивания. Выщелачивание производится при 60 %-ной концентрации твёрдой фазы, температуре 107 – 121<sup>0</sup>С и избыточном давлении 1,05 атм в течение 6 ч в растворе, содержащем 10 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 1 % NaHCO<sub>3</sub>. После выщелачивания пульпу фильтруют и промывают на фильтрпрессах. При добавлении к фильтрату едкого натра уран осаждается в форме диураната натрия. Осадок диураната натрия отделяется от раствора фильтрацией в рамных фильтрпрессах.

Фильтрат насыщается углекислым газом путём контактирования с топочными газами в насадочной башне и вновь возвращается в процесс.



**Рис. 6.13. Схема выщелачивания и осаждения урана на заводе компании «Анаконда копер майнинг»**

На заводе канадской фирмы «Рио Алгом майнз», расположенном в Лисбоне (США) руду после дробления измельчают в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с гидроциклоном (рис.6.10), верхний слив которого самотёком поступает в сгуститель, а затем возвращается в шаровую мельницу. Нижний слив гидроциклона попадает в сборники и подогревается до 79<sup>0</sup>С. Плотность нижнего слива замеряется гамма – плотномером и поддерживается на уровне 50 % твёрдого. В сгуститель добавляют флокулянт – сепаран в количестве 0,9 кг/т руды.

Подогретый нижний слив из сборников подаётся на автоклавное выщелачивание при 120<sup>0</sup> С и давлении 3,5 – 4,2 ати в растворе карбоната натрия (42 – 44 г/л) и бикарбоната натрия (8,5 – 17 г/л). Продолжительность выщелачивания 14 ч.

Выщелоченная пульпа поступает в сборник, охлаждается с 120 до 70<sup>0</sup> С в теплообменниках, после чего фильтруется в три ступени с противоточной отмывкой кека. Рабочий раствор (выводной фильтрат) осветляется в отстойниках и направляется на осаждение урана.

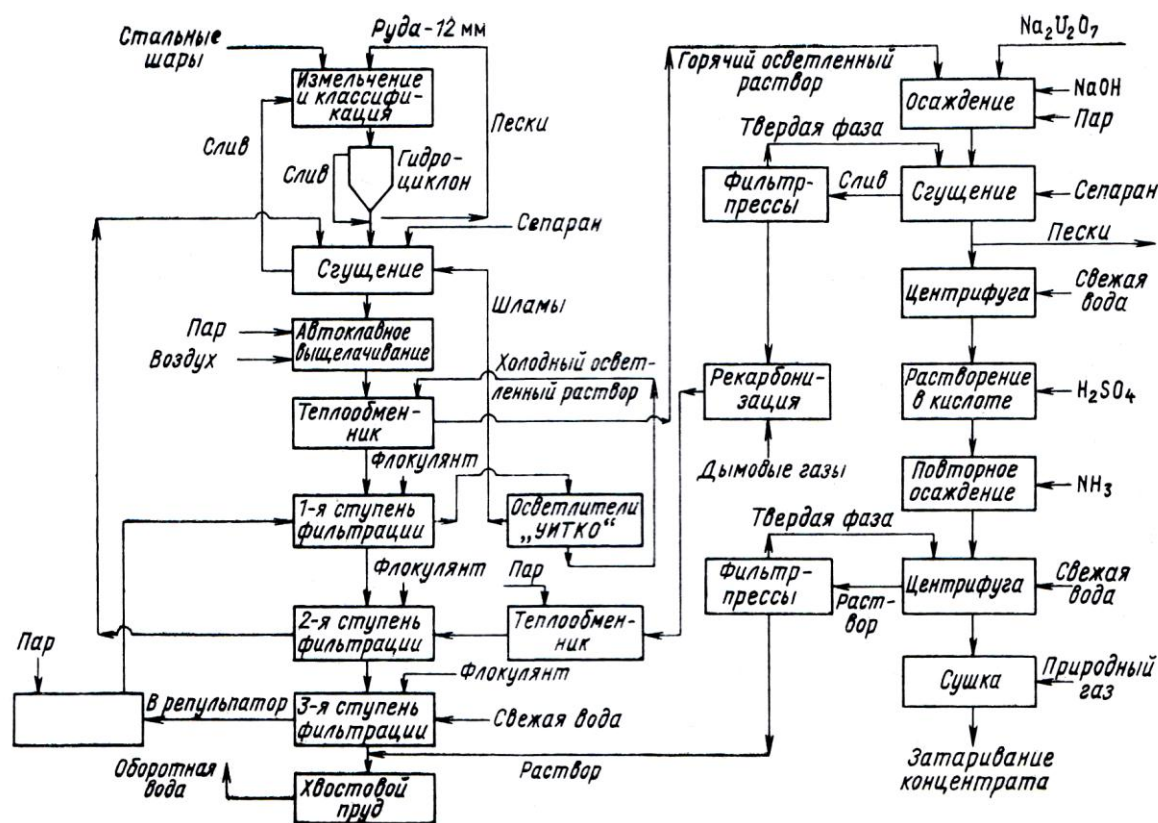


Рис.6.14. Технологическая схема завода фирмы «Рио Алгом майнз»

На американском заводе КАЭ в Монтиселло руду после обычного сухого дробления и отбора проб перерабатывают по схеме, приведённой на рис. 6.15. Измельчённую руду загружают в бункеры, откуда она поступает на обжиг и далее – на выщелачивание. К руде, поступающей в обжиговую печь, добавляют пылевидные материалы, возвращающиеся из пылеуловительной системы, и 6-9 % хлорида натрия. Обжиг ведут при температуре  $850^{\circ}\text{C}$ . После выгрузки из печи обожжённая руда быстро охлаждается струёй 3% - ного раствора карбоната натрия; образующаяся пульпа слегка измельчается в шаровой мельнице для освобождения зёрен песка от цементирующего материала. Шаровая мельница работает в замкнутом цикле со спиральным классификатором.

Из классификатора измельчённый материал поступает в три аппарата с мешалками, работающими последовательно при температуре  $92-96^{\circ}\text{C}$ .

При перемешивании пульпа разделяется на жидкую и твёрдую фазы путём четырёх-ступенчатой противоточной декантации в сгустителях с последующим фильтрованием нижнего слива последнего по ходу твёрдой фазы сгустителя. Фильтрат, представляющий собой продукционный (товарный) раствор направляют на осаждение сначала урана, затем – ванадия.

Для осаждения урана к раствору добавляют серную кислоту до  $\text{pH} = 6$ , и полученную суспензию фильтруют на рамных фильтр-прессах. Получают «жёлтый кек», содержащий примеси ванадия. Очистку «жёлтого кека» от примесей ванадия ведут путём сплавления его с карбонатом натрия, солью и опилками. При этом получается растворимое в воде соединение ванадия, которое удаляется из кека водным выщелачиванием.

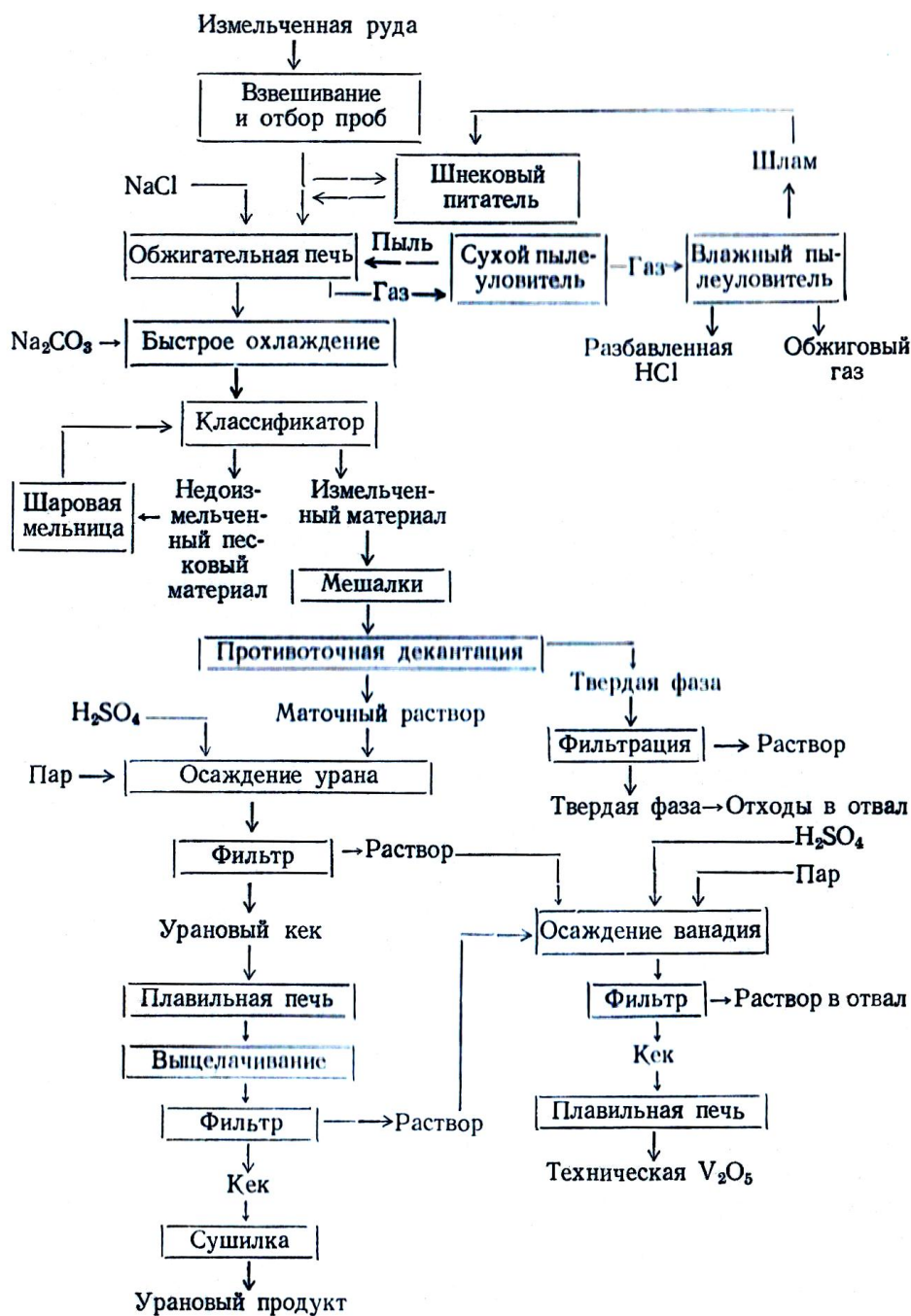


Рис. 6.15. Технологическая схема завода КАЭ США в Монтиселло

Из раствора, не содержащего урана, извлекают ванадий. Для этого к раствору добавляют серную кислоту до  $\text{pH} = 2,5$ . Ванадий при этом осаждается в форме «кранного кека», который отфильтровывают и плавят, получая пятиокись ванадия.

### 6.6. Комбинированное выщелачивание урановых руд

Интересным направлением в технологии выщелачивания урановых руд являются схемы, в которых комбинируются сернокислотный и карбонатный способы выщелачивания. Применение этих схем перспективно в том случае, когда исходную руду можно разделить на карбонатную и силикатную составляющие. На рис. 6.16 представлена типичная схема комбинированного выщелачивания урановой руды. По этой схеме руда после дробления разделяется, например методом обогащения в тяжёлых суспензиях, на карбонатную руду и силикатную руду. Карбонатная руда, содержащая около 70 %  $\text{CaCO}_3$ , измельчается в подогретом

оборотном содовом растворе. Выщелачивание производится в автоклавах при температуре 115<sup>0</sup>С и давлении 5 атм. Затем пульпа закачивается в пачук, где происходит сброс давления; отмывка урана от хвостов осуществляется двухстадийной фильтрацией с репульпациями. Полученные осветлённые производственные растворы обрабатывают щёлочью, после чего отфильтровывают урановый концентрат. Маточный раствор осаждения карбонизируют и возвращают на операцию измельчения новых порций руды.

Схема кислотной линии практически не отличается от рассмотренной ранее технологической схемы сернокислотного выщелачивания силикатных руд. (См. Раздел 6.1). Урановые концентраты карбонатной и кислотной линий схемы объединяют, сушат и затаривают. Хвостовые пульпы после карбонатного выщелачивания и отмывки, а также после кислотного выщелачивания и сорбции объединяют, нейтрализуют известью до pH=7 и сбрасывают на хвостохранилище.

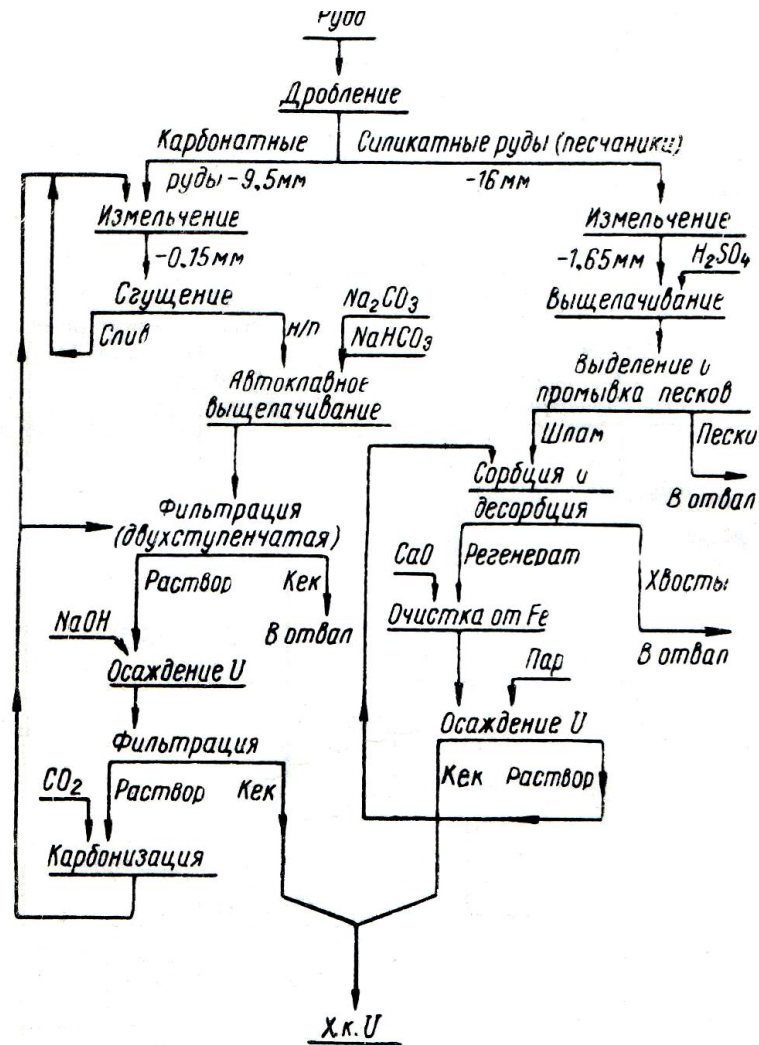


Рис.6.16. Схема комбинированного выщелачивания урановой руды

На рис. 6.17 приведена комбинированная схема гидрометаллургической переработки карбонатно – силикатной руды, действующей на американском заводе «Сасквехэнн».

Особенность этой схемы состоит в том, продукты одной технологической линии используются в качестве реагентов для другой линии. Процессы карбонатного и сернокислотного выщелачивания построены по обычным схемам. В кислотной линии пульпу после выщелачивания обрабатывают в системе непрерывной противоточной декантации, а затем из растворов уран извлекают методом жидкостной экстракции. А вот реэкстракцию урана ведут карбонатным продуктивным раствором, полученным в карбонатной линии завода. Таким образом, содовые растворы сперва идут на выщелачивание урана из карбонатной части руды, а затем на реэкстракцию урана из экстрагента. Это позволяет экономить соду, получать бо-

лее концентрированные по урану растворы и облегчает последующее осаждение диурата натрия.

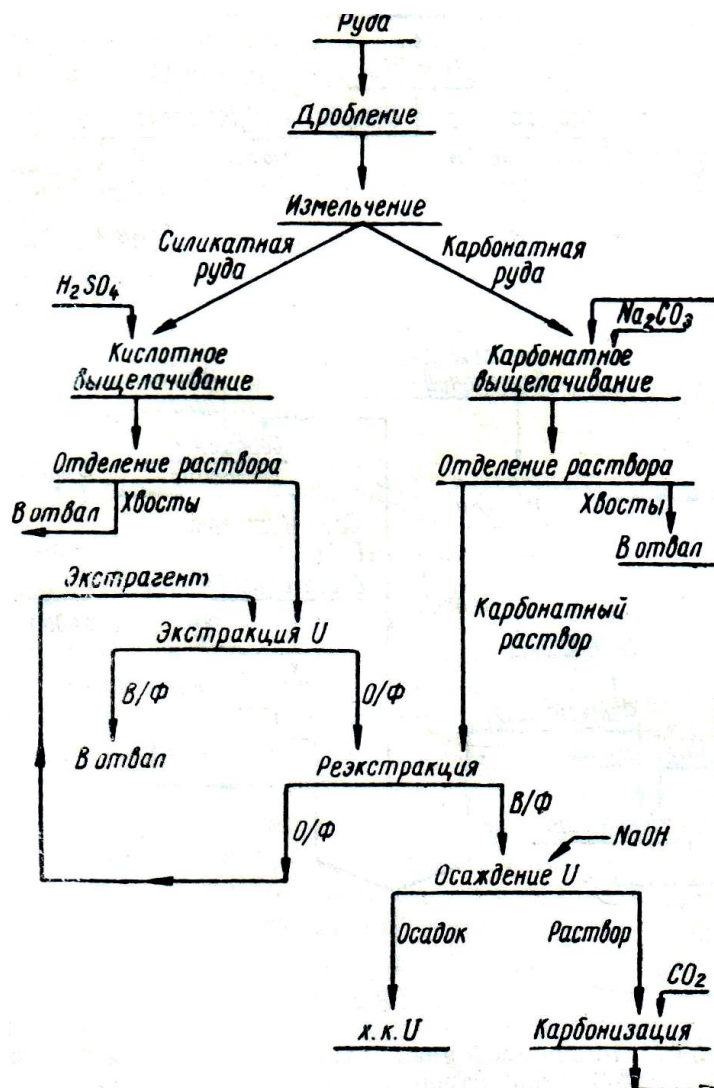
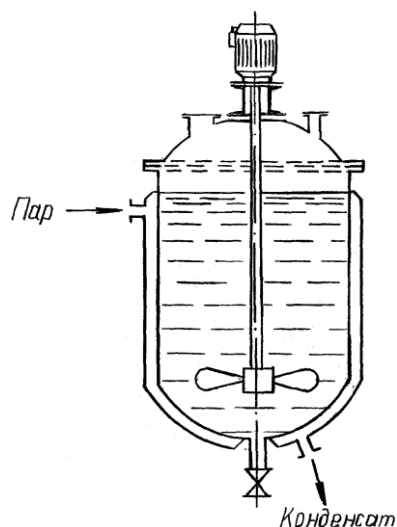


Рис. 6.17. Комбинированная схема гидрометаллургической переработки карбонатно – силикатной руды на заводе «Сасквехэнн» (США).

### 6.7. Аппаратурное оформление процессов агитационного выщелачивания

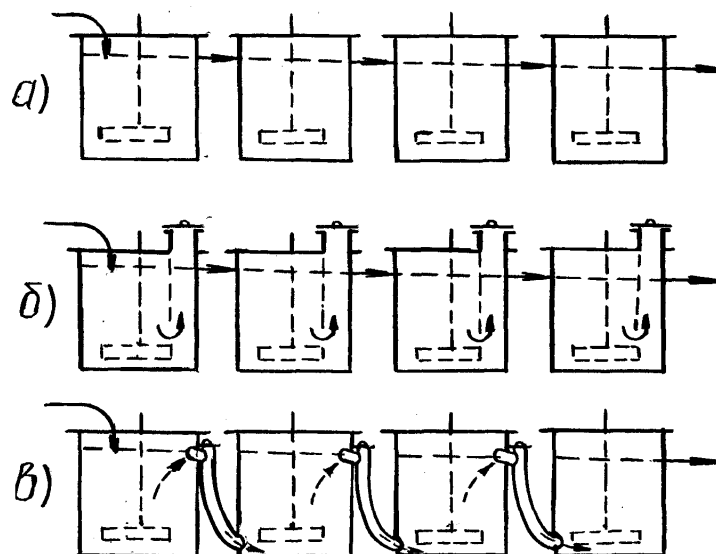
Реакторы с механическим перемешиванием (контактные чаны) – распространенный тип аппаратуры для выщелачивания металлов из руд, в том числе с применением окислительно-восстановительных процессов. Особенно эффективно применение этих реакторов, когда лимитирующей стадией процесса выщелачивания является внешняя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

Увеличение относительной скорости жидкости с растворенной 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.6.18.



**Рис.6.18. Схема реактора с механическим перемешиванием**

Реактор представляет собой аппарат цилиндрической формы с коническим или полу-круглым дном. 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 нагрева пульпы реактор может быть снабжен внешним теплообменником. Часто с целью нагрева пульпы в реактор подается острый пар. Реактор снабжен несколькими отверстиями. Верхние отверстия служат для подачи исходной пульпы, реагента для выщелачивания, окислителя или восстановителя. Через нижние отверстия осуществляют слив или перелив пульпы в последующий реактор. На рис.6.19 показаны различные способы соединения реакторов с мешалками в батареи (каскады).



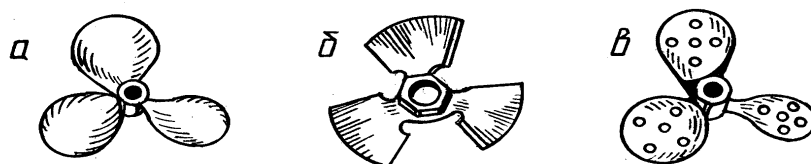
**Рис.6.19. Способы соединения реакторов с мешалками в батареи (каскады):**

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

При верхних перетоках (рис.6.19,а) увеличивается вероятность проскока непрореагировавших частиц сырья. Этого можно избежать устройством в аппаратах карманов с нижним перетоком для пульпы (рис.6.19,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

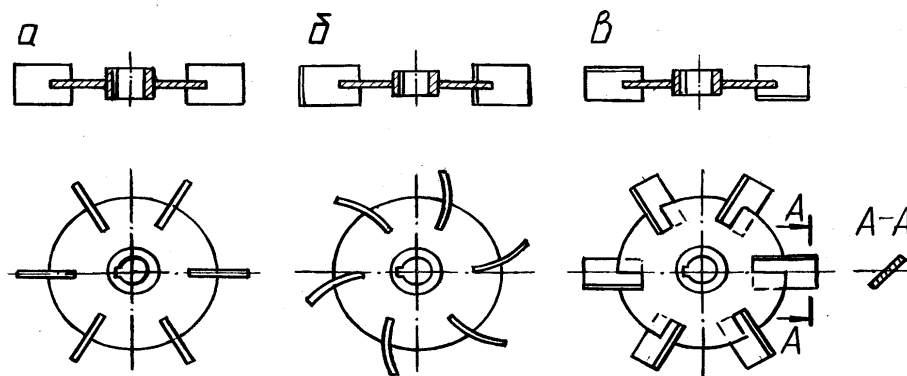
пы совпадает с направлением силы тяжести (рис.6.19,в), что уменьшает возможность осаждения в перетоке твердых частиц.

Для перемешивания пульпы в реакторе применяют мешалки, конструкции которых приведены на рис.6.20, 6.21 и 6.22. Выбор типа мешалки осуществляют исходя из вязкости пульпы и ее объема (рис.6.23). Мешалку укрепляют на валу. Приводом вала служит электродвигатель, который монтируется на ферме или на двух швеллерах на крышке реактора. Техническая характеристика реакторов с механическим перемешиванием приведена в табл.6.5.



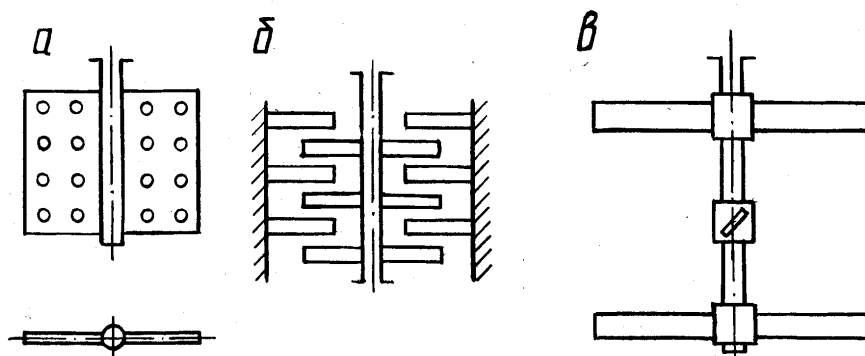
**Рис.6.20. Конфигурации пропеллерных мешалок:**

- а) стандартное решение; б) альтернативное решение;  
в) пропеллер с отверстиями в лопастях.



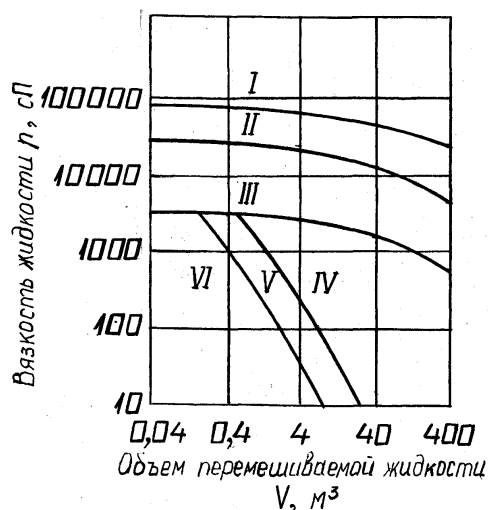
**Рис.6.21. Типы турбинных открытых мешалок:**

- а) с прямыми лопатками; б) с загнутыми лопатками;  
в) с наклонными лопатками.



**Рис.6.22. 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.



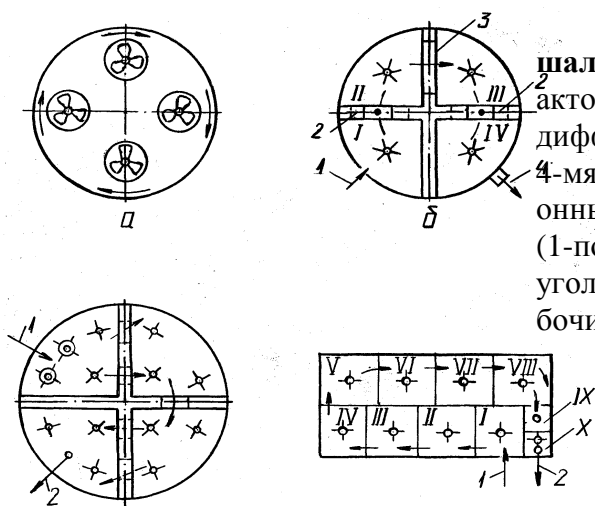
**Рис.6.23. График, иллюстрирующий выбор пропеллерных, турбинных и лопастных мешалок.**

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 6.5

**Техническая характеристика реакторов с механическим перемешиванием**

Внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м <sup>3</sup>	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



**Рис.6.24. Однобаковые многомешальные реакторы:** а) цилиндрический реактор с 4-мя пропеллерными мешалками в диффузорах; б) цилиндрический экстрактор с 4-мя секциями; в) цилиндрический 4-х секционный экстрактор с рабочим объемом 440 м<sup>3</sup> (1-подача руды, 2-отвод пульпы); г) прямоугольный 10-ти секционный экстрактор с рабочим объемом 730 м<sup>3</sup>.

Следующим шагом в разработке реакторов с механическим перемешиванием явилось создание мощных однобаковых многомешальных аппаратов. Однобаковые многомешальные реакторы бывают различной конструкции и объема, с различными мешалками, а также с перегородками, разделяющими аппараты на 4-10 секций. Несекционные реакторы имеют объем не более 100 м<sup>3</sup>. Пропеллерные мешалки обеспечивают местную, а лопастные и турбинные – интенсивную замкнутую циркуляцию во всем объеме пульпы. Простейший однобаковый реактор – несекционированный аппарат с четырьмя пропеллерными мешалками, распо-

ложенными в диффузорах (рис. 6.20,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, перетока нет. Если в каждой секции установлена одна мешалка (рис.6.20,б), то объем и производительность секционированного реактора почти такие же, как несекционированного, вследствие ограниченности зоны действия мешалок. Увеличить емкость цилиндрического секционированного аппарата до 400-500 м<sup>3</sup> можно, расположив в каждой секции по 3-4 мешалки (рис.6.20,в). Прямоугольный секционированный реактор с 8 основными и 2 вспомогательными секциями имеет рабочую емкость 720 м<sup>3</sup> (рис.6.20,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.

**Пачуки.** Своё название эти аппараты получили от названия мексиканского города Пачук, вблизи которого они были впервые испытаны и внедрены в производство. 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.6.25 и рис.6.26). Конусная форма днища (45-60°) обеспечивает скольжение твердых частиц по стенкам аппарата и исключает забивание его песковой фракцией пульпы.

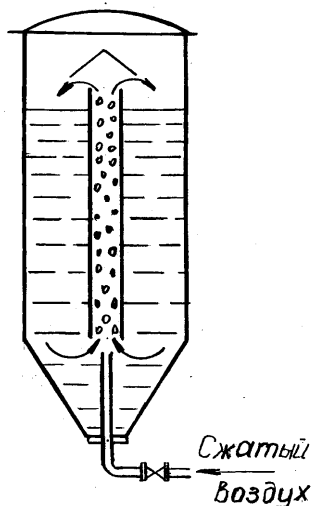


Рис.6.25. Схема пачука

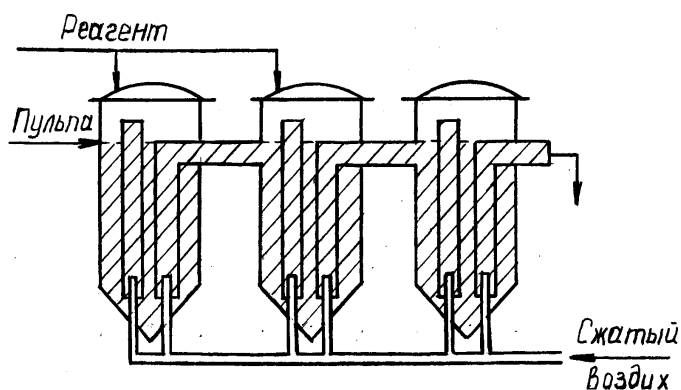


Рис.6.26. Каскад выщелачивания из 3-х пачуков

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 интенсивно перемешивает пульпу и аэрирует ее. Плот-

ность 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. Техническая характеристика пачуков приведена в табл.6.6.

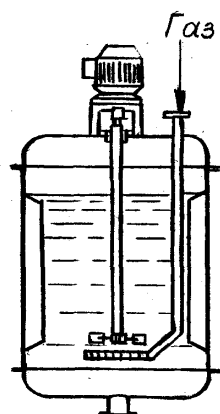
Таблица 6.6

**Техническая характеристика пачуков**

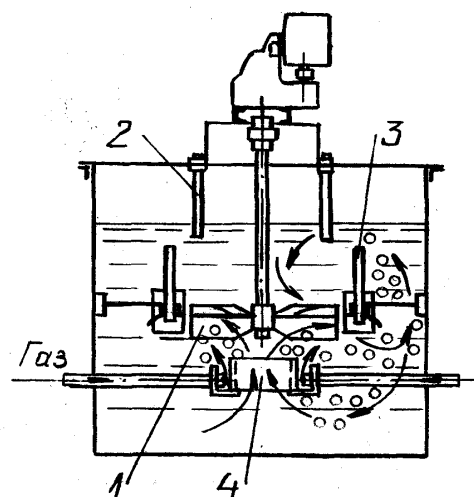
Основные внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м <sup>3</sup>	Диаметр циркулятора, мм	Расход воздуха на 1 м <sup>3</sup> пульпы (м <sup>3</sup> /мин)	Давление воздуха, МПа
Диаметр	Высота				
4600	11300	120	450	0,020	0,30
5500	13700	200	450	0,020	0,30
6900	15300	380	450	0,020	0,30
6850	13700	300	-	0,015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

*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.6.27, а на рис.6.28 представлен аппарат с мешалкой для контактирования газа в системе твердое – жидкое с циркуляцией.



**Рис.6.27. Реактор с мешалкой для контактирования пульпы с газом**



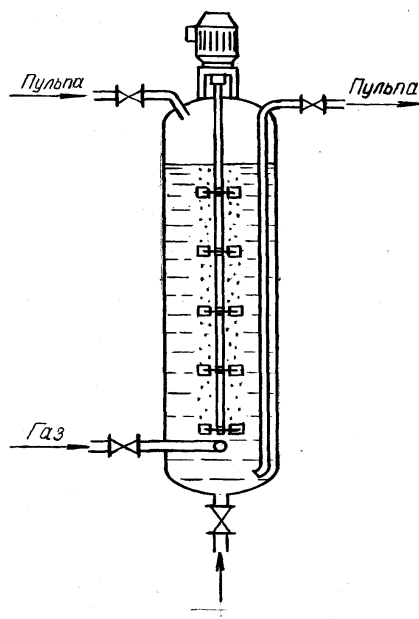
**Рис.6.28. Реактор с мешалкой для контактирования газа с жидкостью или пульпой: 1-мешалка; 2-поддерживающие стержни; 3-неподвижное кольцо; 4-диффузор (циркуляционная труба)**

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.

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.

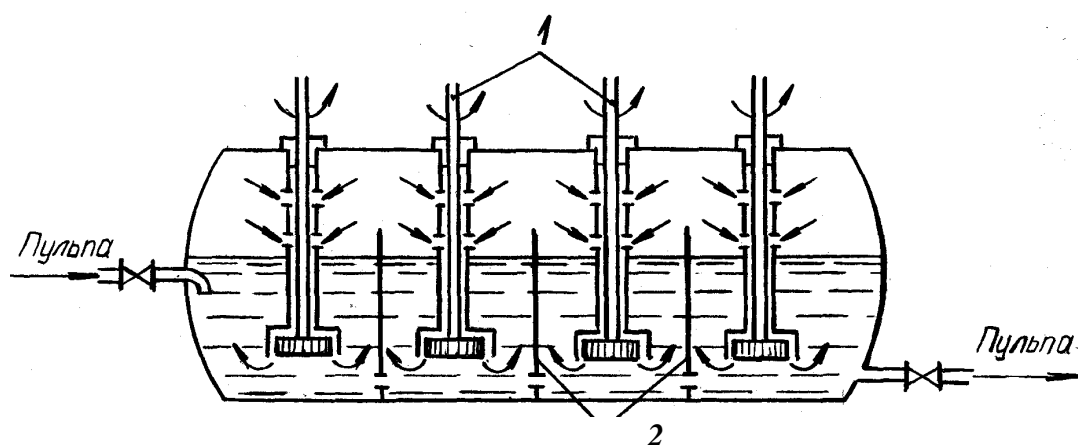
Типичные конструкции автоклавов приведены на рис.6.29 и 6.30. Автоклавы вертикального типа со сферическим дном снабжены несколькими механическими мешалками, укрепленными на одном валу. Обогрев пульпы может производиться либо с помощью змеевика, либо острым паром.



**Рис.6.29. Схема вертикального автоклава с обогревом пульпы острым паром**

Аппарат снабжен патрубком для ввода сжатого газа. Вертикальный автоклав объемом  $36\text{ м}^3$  имеет диаметр 3,5м и высоту 3,6м.

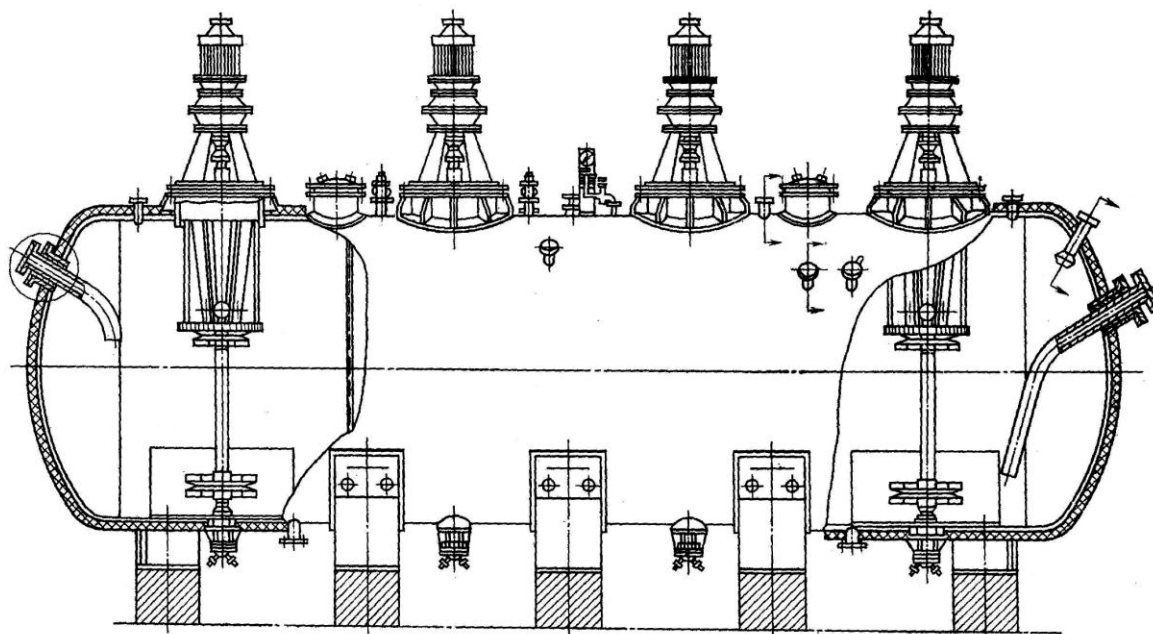
Горизонтальный автоклав (рис.6.26) разделен перегородками на несколько секций, в каждую из которых помещена мешалка.



**Рис.6.30. Горизонтальный многокамерный автоклав:**

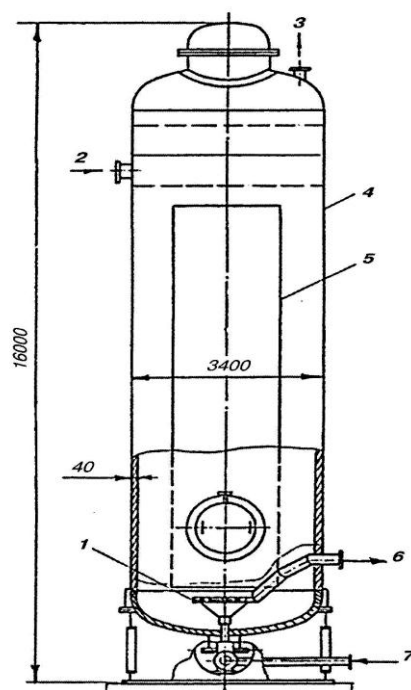
1-перемешивающее устройство; 2-перегородка.

На рис.6.31 представлен автоклав для карбонатного выщелачивания. Автоклав объемом  $36\text{ м}^3$  имеет диаметр 2,43м и длину 7,6м. Перемешивание пульпы в автоклавах производится газом и мешалками, которые обеспечивают интенсивную аэрацию пульпы.



**Рис.6.31. Схема горизонтального автоклава для карбонатного выщелачивания**

Для выщелачивания урана из руд также применяют вертикальные автоклавы с пневматическим перемешиванием пульпы. Основным преимуществом этих автоклавов (рис.6.32) является любая кратность циркуляции газа без его специальной очистки, что позволяет работать при оптимальном использовании газовых реагентов и скорости растворения газов. При работе на чистом кислороде степень его использования может достигать 100%.



**Рис. 6.32. 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. 6.7.

### Основные промышленные автоклавы

Параметр	Горизонтальный четырёхкамерный			Вертикальный однокамерный			
	Способ перемешивания						
	Механический			Механический		Пневматический	
	Масштаб изготовления						
	Серийный		Проект	Опытный	Опытный	Серийный	
Ёмкость, м <sup>3</sup> :							
геометрическая	30	125	300	30	50	100	125
рабочая	24	100	240	24	40	80	100
Габариты, м:							
диаметр	2,4	4,1	4,6	3,6	4,5	3,0	4,0
длина (высота)	10,0	14,5	19,2	3,7	4,9	17,0	17,0
Режим работы:							
давление, Мпа	1,5	1,6	1,6	2,0	1,5	1,6	1,6
температура, °С	150	160	150	200	90	180	150
Конструкционный материал корпуса	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; (X18Н 10Т)	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; (X18Н 13М 2Т)	Титан Вт-1-0; Ст.3+ футер.
Параметр	Перемешивающее устройство						
	2-х ступенчатая турбинная мешалка-аэратор					аэролифт с диспергатором	
Число	4	4	4	1	1	1	1
Частота вращения, мин <sup>-1</sup>	270	196	170	196	135	-	-
Общая мощность электропривода, кВт	116	300	400	75	100	-	-
Суммарный объём газа, засасываемого мешалкой в пульпу, нм <sup>3</sup> /ч	1600	1200	960	460	240	1200	1200

## ГЛАВА VII. Процессы отстаивания, фильтрования и промывки

Агитационное выщелачивание урановых руд сопровождается образованием кислых и карбонатных пульп. Жидкая фаза пульпы представляет собой водный раствор урана и примесей, а твёрдая фаза пульпы – нерастворимые частицы руды. Обычно соотношения жидкого и твёрдого в пульпах колеблется в пределах Ж:Т = 4 -1:1. Химический состав твёрдого в пульпе зависит как от состава исходной руды, так и от метода выщелачивания. Для силикатных руд основная масса твёрдого состоит из зёрен кварцевого песка и силикатов, для урансодержащих фосфоритов - фосфогипса. Размер зёрен частиц, как правило, менее 0,074 мм, много в пульпе и шламах (- 0,044 мм). Часто пульпы сернокислотного выщелачивания силикатных руд содержат вещества в коллоидном состоянии, например коллоиды кремнекислоты, гидратов окислов железа и алюминия. Размеры коллоидных частиц менее 0,1 мкм.

Для разделения пульп применяют фильтрование, отстаивание (сгущение) и реже – классификацию в классификаторах и гидроциклонах. В процессе классификации полного отделения твёрдого от жидкого не достигается. Процессы отстаивания имеют очень большое значение в гидрометаллургии урана. Так, в цехах выщелачивания урановых руд площадь, занятая под сгустители, составляет более половины площади цеха. Процессы фильтрования пульп используются при переработке урансодержащих фосфоритов.

Процессы отстаивания и фильтрования пульп сопровождаются процессами отмывки твёрдой фазы от растворимого и адсорбированного на гранях твёрдой фазы урана.

## 7.1. Фильтрование пульп

*Фильтрованием* называют процесс разделения суспензий с использованием пористых перегородок, которые задерживают твёрдую фазу суспензии и пропускают её жидкую фазу. Для повышения скорости фильтрования увеличивают разность давлений по обе стороны фильтрующей перегородки. Разность давлений повышается с помощью создания 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 (объём) фильтрата, проходящего через единицу площади фильтрующей поверхности в единицу времени.

В период времени набора осадка скорость фильтрования подчиняется закону Дарси:

$$w = dV / S \cdot d\tau = \Delta P / [\eta (R_{oc}h + R_{фт})]$$

где  $w$  – скорость фильтрования, м/с;  $S$  – площадь фильтрования, м<sup>2</sup>;  $V$  – объём фильтрата, м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время фильтрования, с;  $\Delta P$  – разность давления по обе стороны фильтрующей перегородки, Па;  $\eta$  – вязкость фильтрата, Н·с/м<sup>2</sup> (при  $t=20^{\circ}\text{C}$  для воды  $\eta = 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>);  $R_{oc}$  – удельное сопротивление осадка, м<sup>-2</sup>;  $R_{фт}$  – удельное сопротивление фильтровальной ткани, м<sup>-2</sup>;  $h$  – толщина слоя осадка, м.

Удельное сопротивление осадка  $R_{oc}$  и фильтровальной ткани  $R_{фт}$  обычно определяют опытным путём на специальных лабораторных установках. При постоянном значении  $\Delta P$  между временем фильтрования  $\tau$ , объёмом фильтрующей жидкости  $V$  и константами фильтрования ( $\eta, R_{oc}, R_{фт}$ ) существует следующая зависимость

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

где  $\alpha = h S / V$  – объём осадка, пришедшийся на единицу объёма фильтрата.

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

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

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

На основании опытных данных можно определить значения коэффициентов  $A$  и  $B$  (графическим или расчётным путём) и вычислить значения  $R_{oc}$  и  $R_{фт}$ .

При анализе работы фильтров эффективность их работы оценивается обычно по трём технологическим показателям: удельными производительностями по фильтрату  $v$ , м<sup>3</sup>/ч, и осадку  $q$ , кг/м<sup>2</sup>·ч; влажностью осадка  $W_{oc}$ , %

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

где  $V_{ф}$  и  $Q_{oc}$  – производительность соответственно по фильтрату (м<sup>3</sup>/ч) и сухому осадку (кг/ч),  $S$  – площадь фильтрования, м<sup>2</sup>.

Производительность фильтров непрерывного действия определяют по формуле

$$Q_{oc} = h S \rho n / 1000, \text{ т/ч}$$

где  $h$  – толщина слоя осадка, мм;  $S$  – площадь фильтрования, м<sup>2</sup>;  $\rho$  – объёмный вес осадка, т/м<sup>3</sup>;  $n$  – скорость вращения барабана или диска.

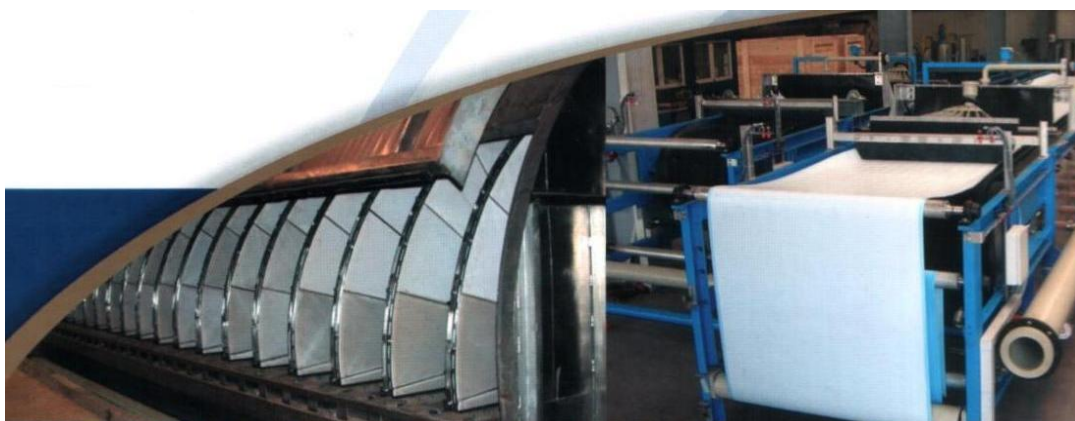
В гидрометаллургии урана широкое распространение получили дисковые и барабанные вакуум – фильтры (рис.7.1 а, в). Главные части этих фильтров – вращающийся барабан или диск и распределительная головка. Поверхность фильтра покрывается фильтровальной тканью на основе поливинилхлорида (саран, хлорин, лэйнил и др.), а также лавсана. Барабан или диск частично погружаются в пульпу. При этом под действием вакуума, создаваемого насосом, происходит отсасывание фильтрата и отложение осадка на поверхности фильтра. При подсушке, промывке осадка и отсосе промывной жидкости (вторая подсушка) поверхности фильтра, всю или частично, приподнимают над зеркалом пульпы, не прекращая отсоса воздуха. Осадок удаляют с поверхности фильтра сжатым воздухом, подаваемым от воздуходувки под небольшим давлением. Таким образом, за один оборот фильтра происходит фильтрование, промывка, подсушка и разгрузка осадка.



(а)



(б)



(в)

(г)

**Рис.7.1. Общий вид современных промышленных вакуум- фильтров: барабанного (а), тарельчатого (б), дискового (в) и ленточного (г)**

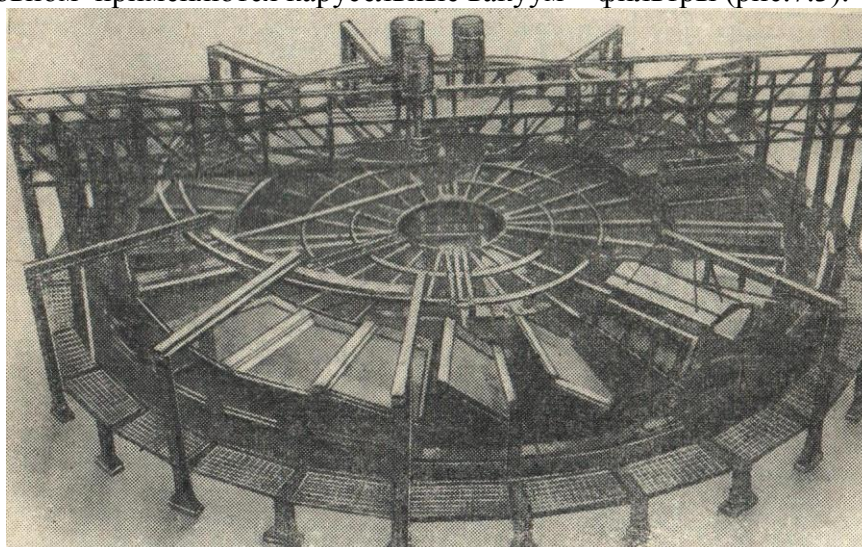
Для обезвоживания крупнозернистых и тяжёлых рудных пульп применяют ленточные вакуум – фильтры (рис.7.1, г). Эти фильтры представляют собой движущуюся ленту транспортёра с фильтрующей перегородкой. На транспортёре укреплены вакуум – камеры, соединённые со сборниками фильтрата и промывных вод. По обе стороны ленты имеются борта и желоба для резинового шнура, посредством которого достигается герметичность. Пульпа подаётся на ленту фильтра, и осадок ровным слоем отлагается на неё; затем осадок смывают с ленты специальными форсунками.

В гидрометаллургии урана широкое применение на операции отделения химических урановых концентратов получили рамные фильтрпрессы, работающие под давлением 2-5 атм. Даже при фильтровании тонких осадков и вязких пульп такие фильтры обладают большей производительностью, чем вакуум – фильтры, и обеспечивают более чистый фильтрат. Современные рамные фильтрпрессы - полностью автоматизированные аппараты (рис.7.2).



**Рис.7.2. Рамный фильтрпресс**

При выщелачивании урансодержащих фосфоритов и последующей фильтрации пульп фосфогипса в основном применяются карусельные вакуум – фильтры (рис.7.3).



**Рис.7.3. Карусельный лотковый вакуум – фильтр**

Карусельный лотковый вакуум – фильтр состоит из 24 отдельных лотков длиной 1,9 м, шириной 0,9 м у внутреннего конца и 1,2 м у наружного и глубиной 0,2 м. На их днищах уложена фильтровальная ткань. Лотки установлены на каретках с колёсиками, движущимися по круговым рельсам. С помощью этих головок – подвижной, вращающейся вместе с лотками, и неподвижной фильтраты отсасываются в соответствующие вакуум – сборники. После прохождения зон фильтрования и промывания каждый лоток порознь автоматически опрокидывается для выгрузки лепешки фосфогипса. Фильтровальная ткань промывается водой и подсушивается воздухом. Затем лоток вновь принимает рабочее положение и возвращается в зону основной фильтрации. Цикл работы каждого лотка состоит из стадий фильтрования, обезвоживания осадка, двух или более промываний осадка с промежуточным обезвоживанием его, разгрузки фосфогипса и промывания ткани. Во время фильтрования, промывания и обезвоживания осадка лоток соединён с источником вакуума, во время разгрузки осадка, сопровождаемой опрокидыванием лотка, с источником сжатого воздуха, и во время промывания – с атмосферой. Пульпа и промывная жидкость поступают равномерно по всей длине фильтровальной перегородки лотка из специальных дозирующих устройств. Поверхность фильтрования составляет 50 и 100 м<sup>2</sup> (в зависимости от марки фильтра «КФ -50» или «КФ-100»).

## 7.2. Отстаивание

Подлежащие разделению дисперсные системы в зависимости от характера твёрдой фазы называют *суспензиями* или *эмульсиями*. Суспензии условно подразделяют на грубые, содержащие твёрдые 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 твёрдых частиц называют *пульпами*. Эмульсии содержат капли жидкости, не смешивающейся с водным раствором.

Необходимым условием осаждения частиц в жидкости является превышение её 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 стеснённое 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 объёму).

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 сек<sup>2</sup>/м<sup>4</sup>;  $\rho_с$  - плотность среды, Н сек<sup>2</sup>/м<sup>4</sup>; ускорение силы тяжести, м/сек<sup>2</sup>;  $\eta$  - динамическая вязкость среды, Па сек.

Минимальный размер частиц, осаждающихся по закону Стокса, равен  $1-5 \cdot 10^{-5}$  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.

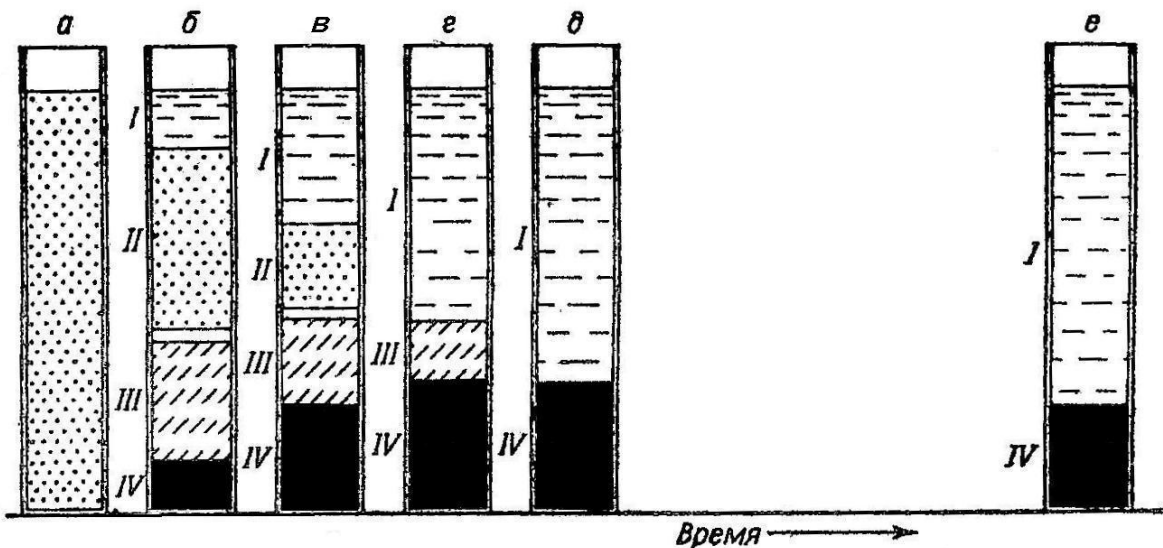
Скорость стеснённого осаждения частиц всегда меньше скорости свободного осаждения частиц тех же размеров, так как в первом случае появляется дополнительное сопротивление, связанное с трением и соударением частиц. При стеснённом осаждении сближаются скорости осаждения частиц разного размера, но различаются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

Имеется несколько формул для определения скорости стеснённого осаждения, в частности

$$v_{ст} = v_о (1-C)^4$$

где  $v_{ст}$  - скорость стеснённого осаждения;  $v_о$  - скорость свободного осаждения;  $C$  - концентрация твёрдых частиц в суспензии.

Кинетика осаждения полидисперсной взвеси в цилиндре представлена на рис.7.4.



### Рис.7.4. Кинетика осаждения полидисперсной взвеси в цилиндрах

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

По мере отстаивания объёмы осветлённой 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 сгущённой суспензии, что соответствует полному разделению её на осадок и осветлённую 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.

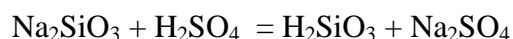
Различают две разновидности процесса образования агрегатов частиц: коагуляцию и флокуляцию.

*Коагуляцией* называют процесс образования агрегатов частиц под влиянием добавления простых электролитов или других веществ, снижающих электрокинетический потенциал до значений, не превышающих 0,03В. 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 вандер-ваальсовы силы, то флокуляция происходит как в результате 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 кремневая 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 (рН=11-12), с раствором активирующего агента, например серной кислоты:



Скорость активации возрастает при интенсивном перемешивании раствора.

В результате гидролиза метакремневой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  образуется ортокремневая кислота  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , полимеризующаяся до образования коллоидных частиц кремневой 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, раз-

ветвлённые структуры, способные взаимодействовать с коллоидными частицами и грубо-дисперсными взвесями гидроксидов алюминия, железа, магния и других металлов с образованием крупных, прочных и тяжёлых хлопьев.

Продолжительность созревания зелей АК в зависимости от вида применяемого активирующего агента составляет 20-120 мин. При pH=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 SiO<sub>2</sub>.

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)·10<sup>6</sup>, хорошо растворяется в воде. Концентрированные растворы ПАА представляют собой гелеобразную массу; разбавленные водные растворы имеют значительную вязкость.

В табл.7.1 приведены данные, характеризующие относительную флокулирующую способность некоторых веществ (Э), применяемых для флокуляции угольных шламов.

Таблица 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 (гидролизованный)	2,52	Седипур	0,52
Полифлок 100X	1,64	КМЦ	0,06
Сепаран 2610	1,0	Мучные отходы	0,014

Расчёт 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

$$\tau_{cp} = S \cdot h / V$$

где S – площадь поперечного сечения отстойника, м<sup>2</sup>; V – часовая производительность по пульпе, м<sup>3</sup>/ч; h – рабочая высота (зон осаждения), м.

С другой стороны, продолжительность осаждения равна

$$\tau = h / v_{ст}$$

где v<sub>ст</sub> – скорость стеснённого осаждения, м/ч.

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

$$S = V / v_{ст}$$

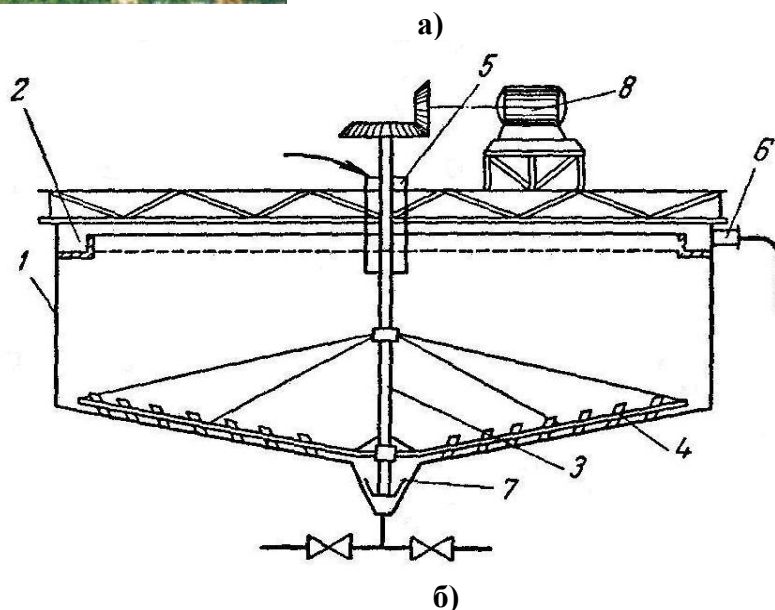
Для отстойника заданных размеров производительность по пульпе определится из соотношения

$$V = S \cdot v_{ст}$$

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.

**Радиальные сгустители.** На рис.7.5 показаны общий вид современных промышленных радиальных сгустителей (а) и схема радиального сгустителя (б). Общая высота отстой-

ника определяется суммированием размеров зон осаждения (свободного и стеснённого), зоны осветленного раствора, зоны уплотнения; размеры последних чаще выбираются по практическим соображениям.



**Рис.7.5. Общий вид промышленных радиальных сгустителей (а)**

**и схема радиального сгустителя 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 осветлённого продукта (верхнего слива); 7 – разгрузочное устройство для вывода сгущённого продукта (нижнего слива); 8 – электродвигатель.

Радиальный сгуститель непрерывного действия с гребковой мешалкой (рис.7.5, б) представляет собой невысокий цилиндрический резервуар (1) с плоским слегка коническим дном 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 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 подаётся непрерывно через трубу (5) в середину резервуара. Осветлённая жидкость переливается в кольцевой желоб (2) и удаляется через штуцер (6). Сгущённый продукт (нижний слив) представляет собой текучую сгущённую суспензию с Т:Ж=1:3-1, он удаляется из резервуара с помощью диафрагмового насоса. Вал мешалки приводится во вращение от электродвигателя (8) через редуктор.

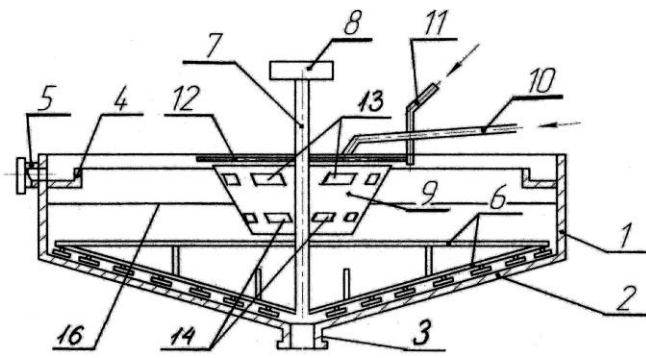
Широкое применение в гидрометаллургии не только урана, но и золота нашёл сгуститель, конструкция которого представлена на рис. 7.6.

Радиальный сгуститель состоит из чана цилиндрической формы (1), конического дна (2), разгрузочного патрубка для сгущённого продукта (3), периферического желоба для сбора осветлённого продукта (4), разгрузочного патрубка для осветлённого продукта (5), гребкового механизма (6) для транспортирования сгущённого продукта, вала (7) с помощью

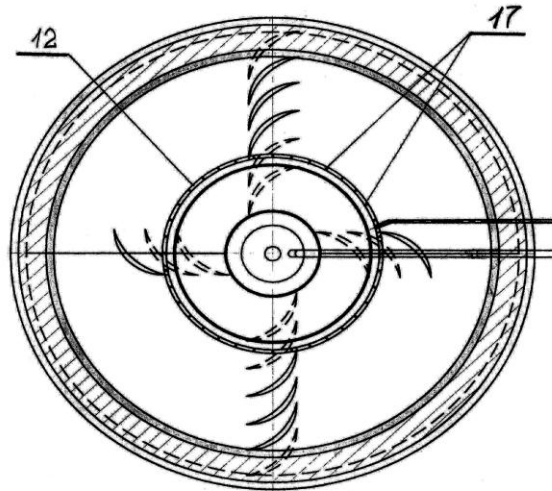
которого осуществляется вращение гребкового механизма, приводного механизма (8), кольцевой камеры для флокулообразования (9). В верхней части камеры флокулирования расположены отверстия (13) для поступления части осветлённой жидкости с флокулянт. В нижней части камеры для флокулообразования расположены отверстия (14), а в днище камеры отверстия (15) для вывода сфлокулированного продукта в чан ниже уровня осветлённого слоя. Трубопровод (11) предназначен для подачи исходной пульпы в радиальный сгуститель. Кольцевой коллектор с отверстиями для подачи флокулянта (12) предназначен для подачи флокулянта. Кольцевой коллектор с отверстиями для подачи флокулянта (12) установлен над кольцевой камерой для флокулообразования (9) за её внешней периферией. Кольцевой коллектор снабжён отверстиями (17), расположенными равномерно по всему периметру, через которые флокулянт поступает в сгуститель на поверхность осветлённого слоя. В центре днища кольцевой камере для флокулообразования (9) находится отверстие (18) для прохождения вала (7). Линия разделения осветлённого и сгущённого продукта обозначена (16).

Радиальный сгуститель работает следующим образом. Исходная суспензия поступает по трубопроводу (11) в камеру для флокулообразования (9). Исходный флокулянт подаётся по кольцевому коллектору (12), и через отверстия (17) поступает в сгуститель на поверхность осветлённого слоя. Именно такая подача флокулянта обеспечивает его хорошее перемешивание с осветлённым продуктом и разбавление, необходимое для эффективного флокулирования суспензии. Осветлённый продукт вместе с содержащимся в нём флокулянт поступает в камеру для флокулообразования (9) через отверстия (13), расположенные в верхней части этой камеры. Далее сфлокулированная пульпа выводится из камеры флокулирования через отверстия, расположенные в нижней части камеры (14) и через отверстия в её днище (15). Сгущённый продукт транспортируется по коническому днищу (2) с помощью гребкового механизма (6) к разгрузочному патрубку (3) и выводится из сгустителя. Осветлённый продукт собирается в периферический желоб (4) и через разгрузочный патрубок (5) выводится из сгустителя.

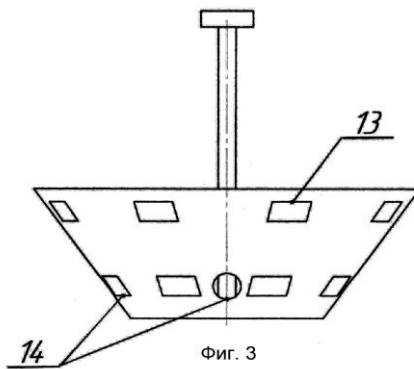
Смещение флокулянта и пульпы происходит в камере для флокулообразования (9) за счёт того, что процесс идёт в динамике: новая порция флокулянта, хорошо перемешанная в осветлённом слое и поступающая с ним в камеру для флокулообразования (9) через отверстия (13), захватывается новой порцией пульпы и уже в виде сформировавшихся флокул (сфлокулированная пульпа) выводится из камеры для флокулообразования (9) через отверстия (14).



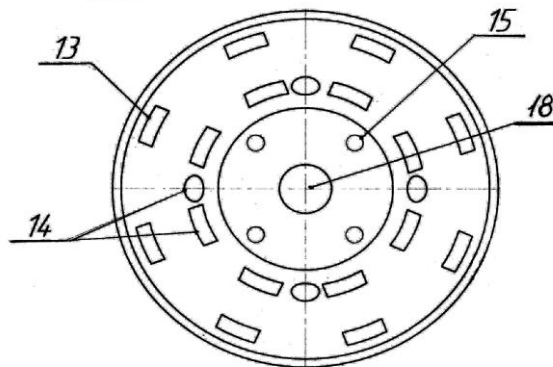
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Рис.7.6. Радиальный сгуститель

Использование сгустителя данной конструкции позволяет увеличить производительность сгущения пульпы и снизить расход ПАА.

**Пластинчатые сгустители** позволяют увеличить площадь осветления при сокращении диаметра установки. Путь, пройденный твёрдой частицей, значительно меньше, чем в радиальном в радиальном сгустителе. Частицы твёрдого, попав на пластину, соскальзывают в накопитель, не создавая сопротивление потоку.

Пластинчатый сгуститель состоит (рис.7.7) из двух основных компонентов: верхнего бака с пластинами и нижнего конического или цилиндрического накопителя сгущённого продукта. Пакеты пластин сконструированы в виде стандартных модулей из пластин толщиной 408 мм. Пластины наклонены под углом  $55^{\circ}$  и установлены на расстоянии 50-100 мм друг от друга. Питание в пластинчатый сгуститель поступает через карман, который одновременно служит ёмкостью для подачи флокулянта и распределителем потока со щелевыми питающими отверстиями. Осветление происходит в зоне спокойного потока выше питающих отверстий, что препятствует перемешиванию осветлённого слоя с поступающим питанием.

Путём изменения компоновки щелевых питающих отверстий можно оптимизировать соотношение зон осветления и сгущения. Над каждым пакетом пластин во всю длину установлен желоб осветлённого продукта, имеющий дросселирующие отверстия, при помощи которых создаётся небольшое гидравлическое противодействие. Твёрдая фаза осаждается на поверхности наклонных пластин и разгружается в накопитель сгущённого продукта, где происходит дальнейшее уплотнение и выгрузка продукта с помощью системы граблин.

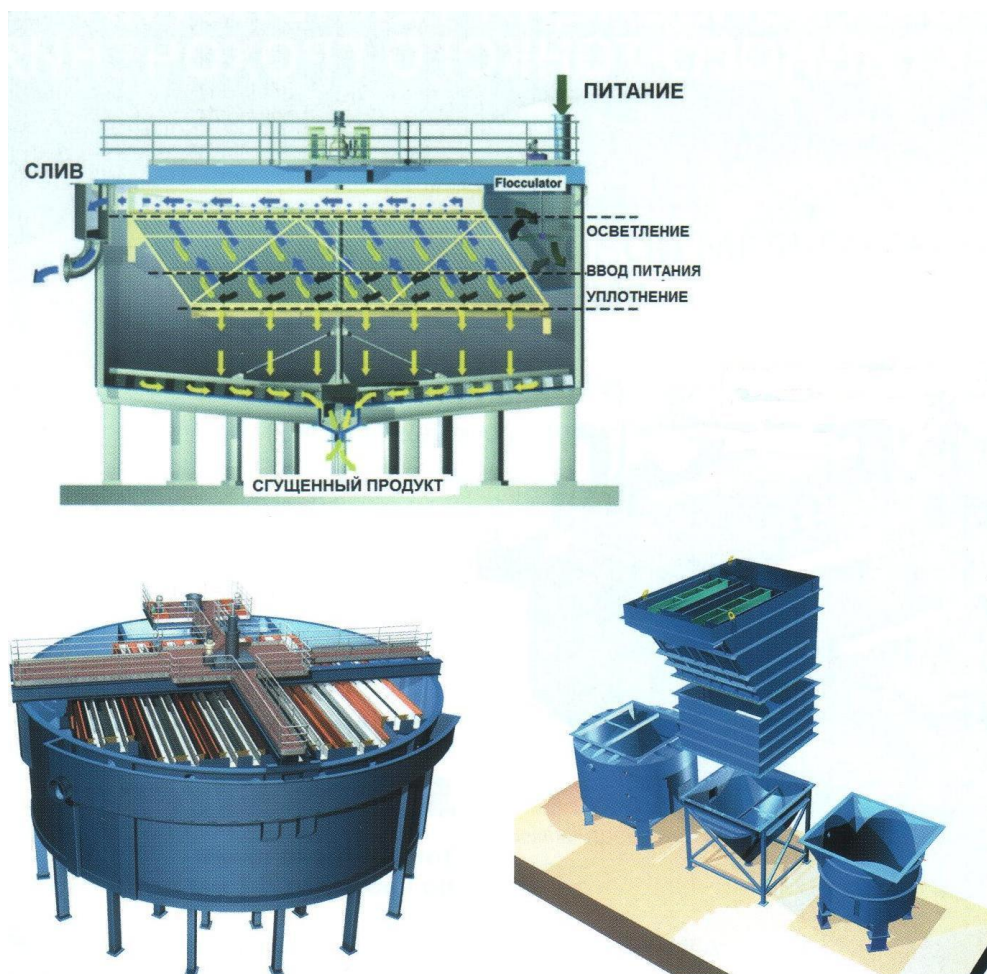
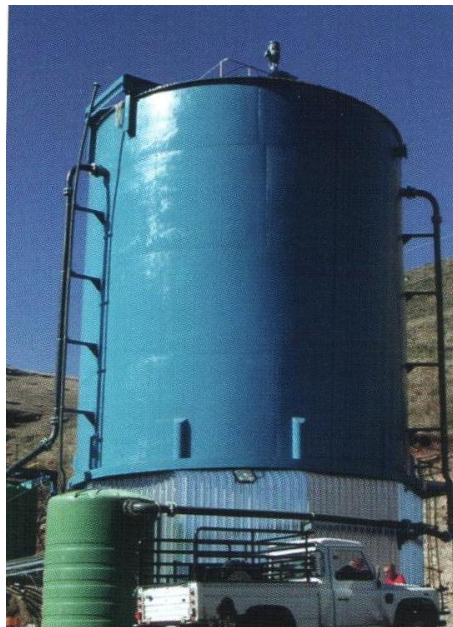


Рис. 7.7. Пластинчатый сгуститель

В работе и обслуживании пластинчатый сгуститель практически не отличается от стандартного радиального. В пластинчатом сгустителе отсутствуют быстроизнашивающиеся

детали. Пластинчатые сгустители нашли широкое применение при водоподготовке и сгущении тонкодисперсных продуктов.

**Пастовые сгустители** (рис.7.8) сконструированы для получения нижнего слива (сгущённого продукта) с более низким значением  $Ж:Т$ , в виде пасты (рис.7.9). Эти сгустители отличаются от радиальных соотношением размеров: высота их заметно больше, чем диаметр. Пастовые сгустители нашли широкое применение для сгущения хвостов гидрометаллургических заводов.



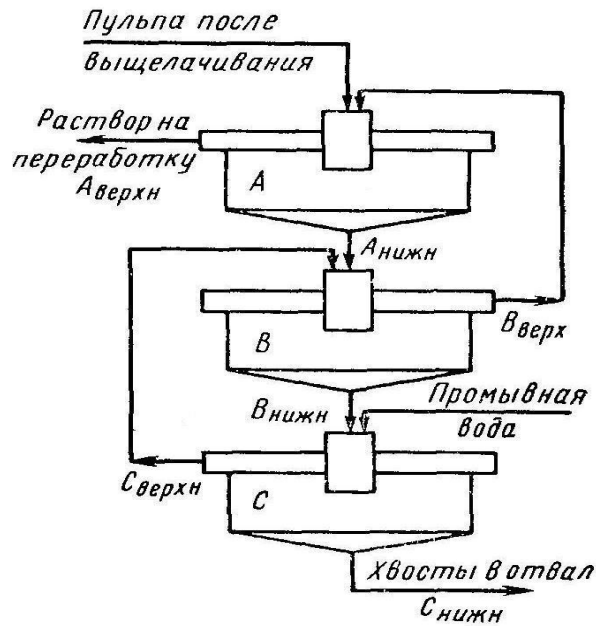
**Рис.7.8. Пастовый сгуститель (внешний вид)**



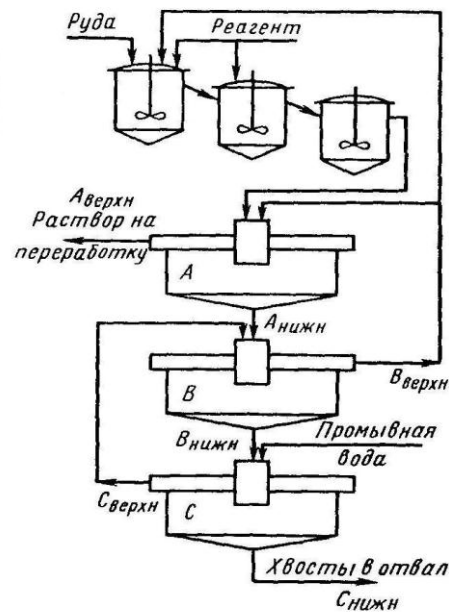
**Рис.7.9. Нижний слив пастового сгустителя**

### **7.3. Декантационная промывка осадков**

*Декантационная промывка* заключается в репульсации осадка или сгущённой пульпы в объёме промывной жидкости и повторном отстаивании со сливом осветлённого раствора или повторной фильтрацией. Промывку сгущённой пульпы (отмытку растворимых ценных 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 подаётся промывной раствор, а выходящий из него сгущённый отмытый продукт сбрасывается на хвостохранилище. Верхний слив головного аппарата, содержащий отмытый ценный компонент, выводится из системы и направляется на дальнейшую переработку (рис.7.10) или на выщелачивание в качестве оборотного продукта (рис 7.11).



**Рис.7.10. Схема цепи аппаратов непрерывной противоточной декантации**



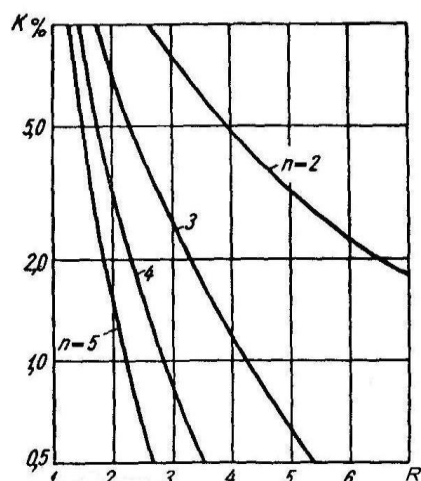
**Рис.7.11. Схема цепи аппаратов непрерывной противоточной декантации с выщелачиванием оборотом продуктов**

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

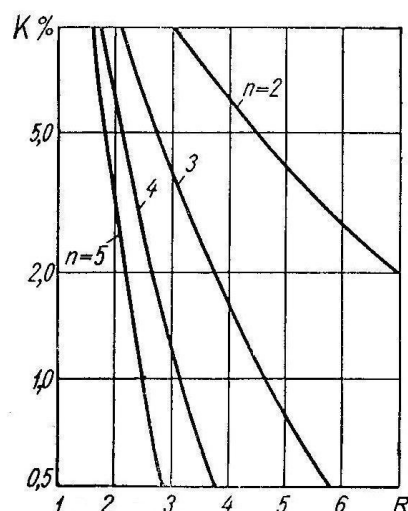
В цикле непрерывной противоточной декантации в каждом сгустителе отстаивается практически одна и та же пульпа, поэтому их расчёты по производительности аналогичны.

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

Расчёт 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 расчёта пользуются графическими зависимостями. Пользуясь графиками, приведёнными на рис.7.12 и 7.13, для любого соотношения Ж:Т можно определить число стадий непрерывной противоточной декантации при заданных потерях растворимого.



**Рис.7.12. Зависимость потерь растворимого (K) от степени разжижения (R) и числа ступеней (n) непрерывной противоточной декантации**



**Рис.7.13. Зависимость потерь растворимого (K) от степени разжижения (R) и числа ступеней (n) непрерывной противоточной декантации связанной с выщелачиванием**

В табл.7.2 приведены данные по эффективности отмывки в зависимости от числа ступеней промывки (n) и отношения потоков (модуля отмывки).

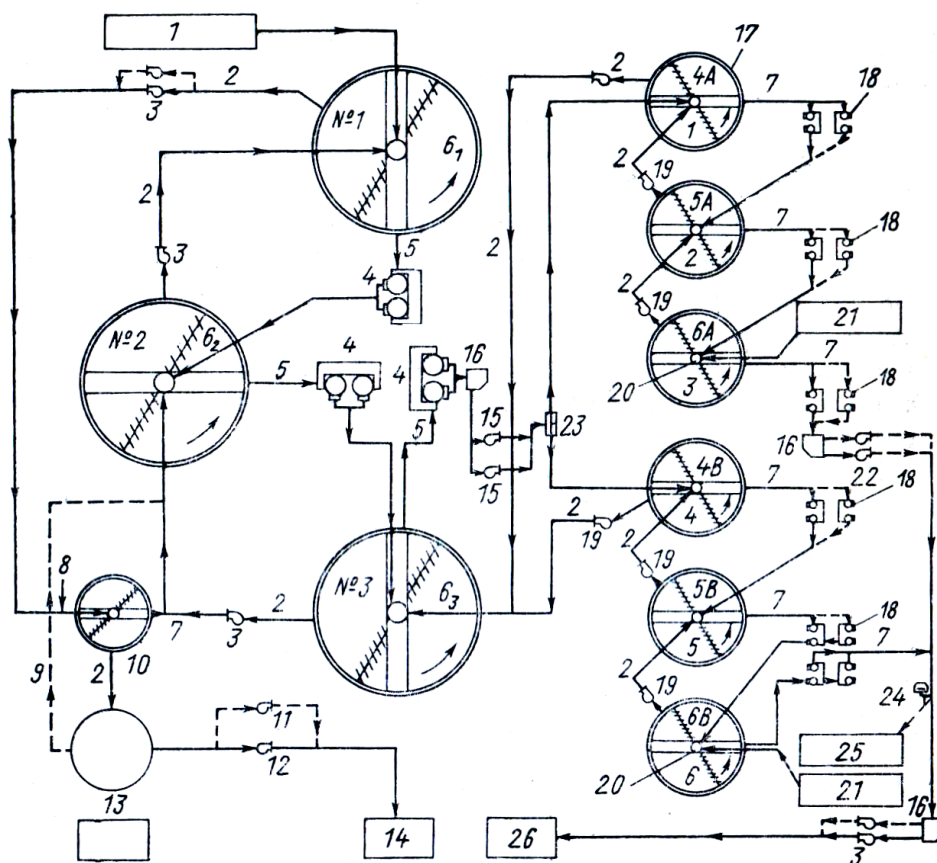
Таблица 7.2

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

Отношение потоков Ж <sub>с</sub> / Ж <sub>о</sub>	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<sub>с</sub> – количество жидкости, удаляемой на каждой стадии отмывки;  
Ж<sub>о</sub> – количество жидкости в осадке (сгущенном продукте).

На рис.7.14. представлена технологическая схема отделения противоточной декантационной промывки урановых пульп на заводе фирмы «Петромикс» (США).



**Рис.7.14. Технологическая схема отделения противоточной декантационной промывки урановых пульп на заводе фирмы «Петромикс» (США):**

1- пульпа после выщелачивания; 2-верхний слив (производственный урановый раствор); 3 – насосы; 4 – диафрагмовые насосы; 5 – нижний слив; 6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub> и 6<sub>3</sub> – сгустители диаметром 24 м; 7 – нижний слив; 8 – добавка флокулянта; 9 – удаление осадка; 10 – сгуститель – осветлитель; 11 – насос; 12 – два насоса; 13 – сборная ёмкость; 14 - производственный урановый раствор на экстракцию; 15 – два насоса; 16 – зумпф; 17 – три сгустителя (ветвь А); 18 – диафрагмовые насосы; 19 – насос; 20 – вода; 21 – подача рафината; 22 – два насоса; 23 – делитель потоков; 24 – пробоотборник; 25 – отбор проб хвостов; 26 – хвостохранилище

В начале в отделении работало шесть сгустителей диаметром 16,7 м и высотой 3,6 м, изготовленных из кислотостойкого материала. Позднее установили ещё три сгустителя диаметром 24 м и высотой 2,4 м. Схема работает следующим образом. В первый из новых сгустителей поступает пульпа из последнего чана отделения выщелачивания урановой руды в количестве 1000 т/сут в пересчёте на твёрдое. Сгущённый продукт (нижний слив) направляется в сгустители №2 и №3. Верхний слив из сгустителя №3 перекачивается в сгуститель №2, а верхний слив сгустителя №2 – в сгуститель №1. То есть осуществляется противоточная декантационная промывка.

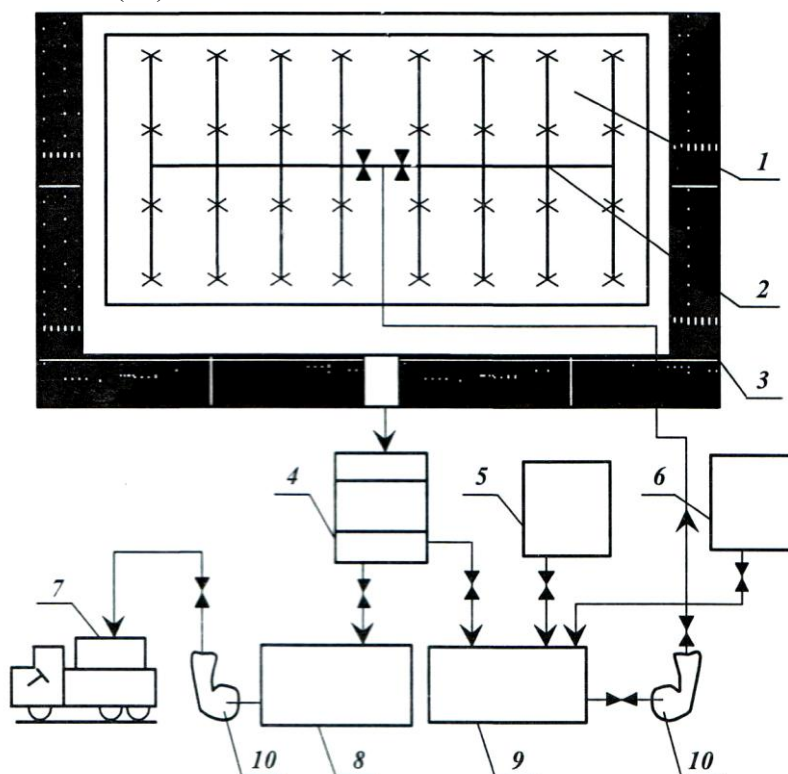
В целях сохранения шести ступеней противоточной промывки, как это было сделано до переоборудования, нижний слив сгустителя №3 подаётся в делитель потока, где распределяется на две равные части. Одна часть пульпы направляется на ветвь А (сгустители 4А, 5А и 6А), другая часть пульпы – в параллельную ветвь сгустителей В (сгустители 4В, 5В и 6В). Нижний слив хвостовых сгустителей 6А и 6В откачивается на хвостохранилище. Выводной (производственный) раствор, представляющий собой верхний слив сгустителя №1, с концентрацией урана 0,75 – 1,1 г/л поступает на дополнительное осветление в сгуститель-осветлитель (10) и далее направляется на извлечение урана методом жидкостной экстракции.

## ГЛАВА VIII. Кучное выщелачивание урана

### 8.1. Общие положения

**Кучное выщелачивание (КВ)** урана – процесс извлечения урана с помощью раствора реагента (как правило, серной кислоты или соды) из раздробленной и уложенной в кучи руды.

Как правило, принципиальная схема КВ включает (рис. 8.1): штабель руды (1); оросительную систему (2); специально подготовленную площадку (3), на которой расположена куча; карту продуктивных растворов (4), выполняющую роль шламоотстойника; емкости для серной кислоты или соды с дозирующими устройствами (5); емкости для воды (6); контейнеры для вывоза концентрированных растворов для аффинажной переработке на ГМЗ (7); участок для переработки продуктивных растворов (8); карту для растворов, поступающих на выщелачивание (9) и насосов (10).

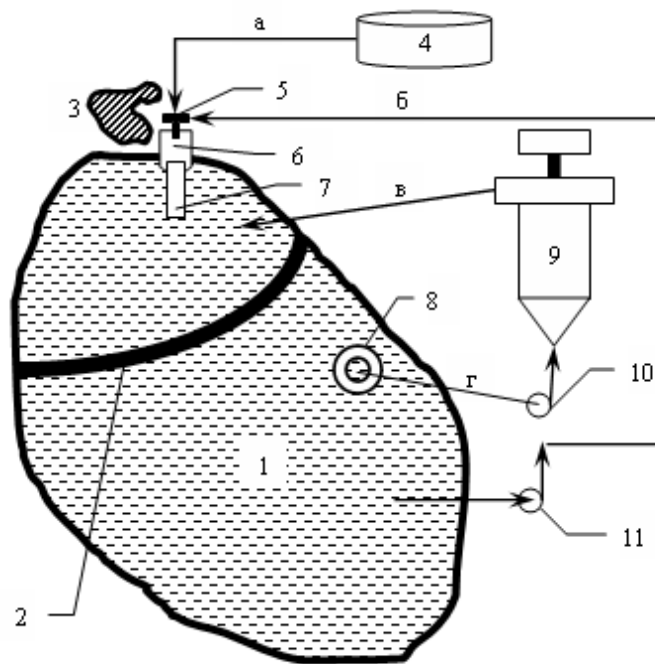


**Рис.8.1. Принципиальная схема кучного выщелачивания**

Иногда КВ производят из отвалов вскрышных пород карьеров. Выщелачивание производят на месте отсыпки отвалов. В этом случае процесс называют отвальным выщелачиванием.

В отдельных случаях раздробленную массу руды не укладывают в кучи, а, используя рельеф местности (овраги, старые карьеры и т.п.) ссыпают туда руду и заливают выщелачивающим раствором. Отделение выщелачиваемой горной массы от продуктивных растворов производят с помощью дамбы. Такое выщелачивание называют **дамбовым**.

Принципиальная схема дамбового выщелачивания забалансовой урановой руды приведена на рис.8.2.



**Рис.8.2. Принципиальная схема дамбового выщелачивания:**

1- дно карьера; 2- дамба; 3- горная масса; 4- серная кислота; 5- гидромонитор; 6- подготовленная площадка; 7- желоб (лоток); 8- фильтр – отстойник; 9- сорбционная наливная колонна; 10- насос; 11-насос

Для дамбового выщелачивания используют карьер после добычи урановых руд. На дне карьера (1) находится водоём пластовых вод. Перед началом выщелачивания водоём на дне карьера перекрывают земляной дамбой (2), которая делит водоём на две части. На борту карьера по одну из сторон дамбы изготавливают желоб (лоток) (7) для транспортировки пульпы с поверхности карьера на дно карьера. Желоб представляет углубление на борту карьера, покрытое прочной резиновой или полиэтиленовой плёнкой. В качестве желоба могут также использоваться полиэтиленовые трубы, трубы из нержавеющей стали, полиэтиленовые и железобетонные лотки.

На поверхности карьера перед началом желоба готовят площадку для разгрузки горной массы, подвергаемых дамбовому выщелачиванию.

Проводят разборку отвалов с помощью экскаватора. Перевозку горной массы отвалов осуществляют самосвалами. С самосвала горная масса (3) разгружается на подготовленную площадку (6), откуда по линии (в) гидромонитором (5) смывается по желобу (7) в карьер в виде пульпы. Для размыва горной массы и транспортировки пульпы по желобу в карьер используют растворы после осветления пульпы, для чего раствор для гидроразмыва горной массы качают с другой стороны дамбы с помощью насоса (11) по линии (б). Соотношение Т:Ж в пульпе поддерживают в пределах,  $T:Ж = 1: 3-5$ . В желоб по линии (а) дозируется серная кислота со склада (4) для поддержания в жидкой фазе пульпы  $pH = 1,0 - 2,5$ . Пульпа скатывается по желобу (7) на дно карьера (1). Здесь происходит её выщелачивание и отстой. Дамба играет роль фильтра, и осветлённый производственный раствор после дополнительной очистки от взвесей с помощью фильтра – отстойника (8) с помощью насоса (10) откачивается на сорбционную колонну (9) для извлечения из него урана с помощью сильноосновного анионита. Маточные растворы сорбции по линии (в) возвращаются в карьер. Насыщенная ураном смола из сорбционной колонны периодически выводится и направляется на регенерацию.

## 8.2. Лабораторные исследования по кучному выщелачиванию урана

Целью проведения лабораторных исследований по кучному выщелачиванию урана является определение оптимальных условий (режимов) выщелачивания: крупность руды, вид выщелачивающего раствора и его концентрация, плотность орошения, высота кучи, периодичность (цикличность) орошения, необходимость агломерации (выбор связующего агента, его дозировка) и др.

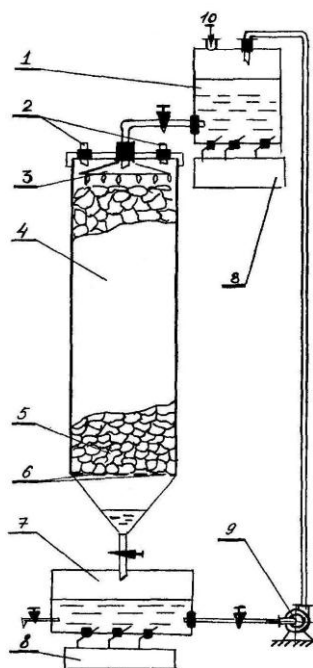
Прежде всего проводят химический и минералогический анализ руды. Определяется распределение урана по фракциям и формы нахождения урана в руде (фазовый анализ). Определяется наличие и содержание ценных попутных металлов, а также содержание основных макрокомпонентов, включая карбонаты, сульфиды, железо, алюминий, кремний, кальций, магний и др. элементы.

Обязательно определяются такие параметры, как насыпная плотность, влажность, характеристики устойчивости и скорость дренажа. Насыпная плотность необходима для определения размеров кучи, влажность и скорость дренажа – для проектирования размеров прудов (карт) и расчёта водного баланса.

Для формирования однородного рудного потока укладываемой в кучу руды, необходимо предварительное изучение отвала забалансовых руд не только для определения непосредственно запасов урана, но и для дифференциации вещественного состава руды, что позволит формировать однородный поток руды с прогнозируемым оптимальным для КВ урана параметрами.

Для выбора оптимальных технологических параметров в лабораторных условиях снимают кинетику выщелачивания урана, выражающуюся в зависимостях  $E = f(\tau)$  или  $E = f(J:T)$ , где  $E$  – извлечение урана. Зная плотность орошения легко перейти от одной зависимости к другой.

Проведение лабораторных исследований по кучному (перколяционному) выщелачиванию урана проводят в перколяционных колоннах. Схема лабораторной установки для перколяционного выщелачивания представлена на рис.8.3, а внешний вид - на рис.8.4.



**Рис.8.3. Схема лабораторной установки для перколяционного выщелачивания:**

1 – напорный бачок; 2- отверстия для удаления газов; 3 – распределительное устройство; 4 – перколятор; 5 – руда; 6 – ложное днище; 7 – ёмкость для сбора продуктивного раствора; 8 – датчики для измерения pH и Eh; 9 – насос; 10 – реакенты для доукрепления выщелачивающего раствора.



**Рис.8.4. Общий вид лабораторных колонн**

Колонны могут быть изготовлены из толстостенного прозрачного оргстекла внутренним диаметром 200 мм и высотой 1,4. Схема лабораторной установки состоит из перколятора колонного типа (4), в который загружают руду (5) определённого веса с заданной крупностью. Поверх ложного днища (6) размещают слой (3-5 см) мелкого щебня. Плотность орошения руды выщелачивающим раствором (например, 10 л/м<sup>2</sup>·ч) задают с помощью насоса (9). Равномерное распределение выщелачивающего раствора по поверхности руды достигается с помощью распределительного устройства (3), либо фильтровальной ткани, укладываемой на поверхность руды. Продуктивный раствор собирают в ёмкость (7). Объём (вес) продуктивного раствора, остаточную концентрацию в нём выщелачивающего реагента (серной кислоты или соды), рН, концентрацию урана измеряют каждые сутки. В напорном бачке помещают кассету с известным объёмом (весом) анионообменной смолы (АМП, BD-706, А-606 и др.) для сорбции урана. Расход выщелачивающего реагента измеряют и заносят в журнал.

В журнал лабораторных исследований включаются следующие показатели:

- характеристика руды;
- место и дата отбора пробы;
- № колонны.

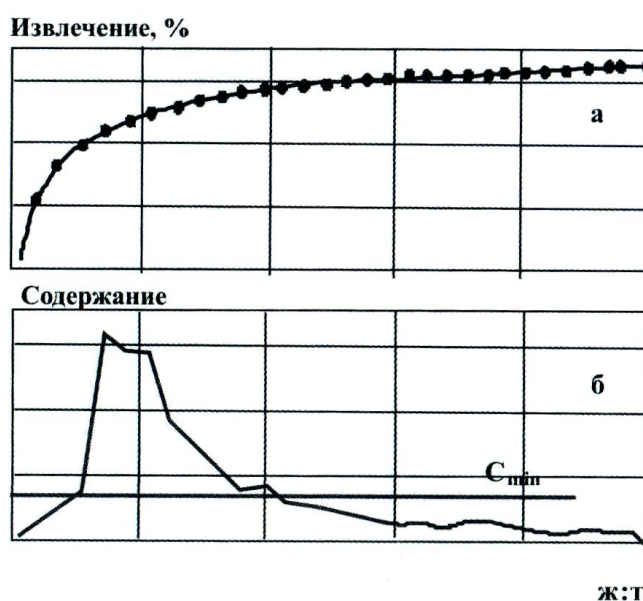
Порядок проведения исследований включает следующие операции:

- подготовка пробы (дробление до заданного класса крупности);
- мониторинг процесса выщелачивания в колонне;
- анализ урана в исходной руде и хвостах выщелачивания по классам крупности;
- анализ урана в растворах выщелачивания (по ежедневным измерениям);
- вычисления и расчёты;
- дополнительное тестирование выщелачивания урана методом вращающихся бутылей.

Перед началом проведения опыта устанавливают постоянные условия его проведения. В качестве примера в табл.8.1 приведены постоянные условия для исследований, проведённых в одной из колонн.

**Постоянные условия для исследований  
перколяционного выщелачивания урана**

Условия	Значения
Крупность руды, мм	-10 + 1
Плотность орошения руды, л/м <sup>2</sup> ·ч	10,0
Скорость выщелачивающего раствора мл/мин	7,13
Постоянная концентрация серной кислоты в выщелачивающем растворе, г/л	20,0
Вес пробы руды, кг	50,0
Количество воды добавленной при агломерации пробы, г	2500
Количество добавленного кислотостойкого цемента, г	135,0
Вес анионита, г	10,0
Агломерация пробы в миксере (время, мин)	30
Начальная (до орошения) высота столба руды, см	125
Нахождение руды в колонне до орошения (время, час)	70
Цикл выщелачивания (время, сутки)	50
Цикл рециркуляции (время, час)	70
Цикл промывки водой (время, час)	70
Дренаж раствора (время, час)	24
Дренаж воды (время, час)	24
Разовая промывка остатка руды в колонне водой, л	25



**Рис. 8.5. Зависимость степени извлечения (а) и концентрации (б) металла в растворе от Ж : Т в процессе выщелачивания ( $C_{\min}$  - минимально допустимая концентрация урана в растворе, мг/л)**

Начальная характеристика руды. Под начальной характеристикой руды понимается гранулометрический состав и содержание урана в исходной пробе по классам крупности. Исходная ситовая характеристика руды является постоянной величиной для всех опытов. Результаты гранулометрического анализа заносятся в таблицу.

При проведении процесса выщелачивания контролируются следующие параметры: плотность орошения, значение pH, концентрация серной кислоты (или соды). Продукционные и оборотные растворы анализируются на содержание урана.

На основании полученных данных рассчитывается выщелачивание урана ежедневно и суммарно (по жидкой фазе). Отношение Ж:Т определяется ежедневно и фиксируется по нарастающей. Строятся зависимости степени извлечения (E, %) и концентрации урана в продукционном растворе от Ж : Т в процессе выщелачивания. Характерный вид таких зависимостей представлен на рис.8.5.

После окончания выщелачивания продукционные растворы сливают в отдельную ёмкость, измеряют их объём и определяют концентрацию в них урана. Руду промывают водой, промывные воды собирают в другую ёмкость, измеряют их объём и определяют в них концентрацию металла. Смолу промывают, сушат и определяют в ней содержание металла. Промытую руду из колонны разгружают, сушат, рассеивают по классам с определением остаточного содержания урана в каждом классе. На базе полученных данных составляют материальный баланс.

Рекомендуется провести дополнительный опыт по определению максимально возможной степени выщелачивания урана из данной пробы руды. Для этого проводится выщелачивание исследуемой пробы руды в статическом режиме с использованием вращающихся бутылей. Установка, на которой проводится тест вращающихся бутылей, представлена на рис. 8.6.



**Рис.8.6. Установка для проведения агитационного выщелачивания с использованием вращающихся бутылей**

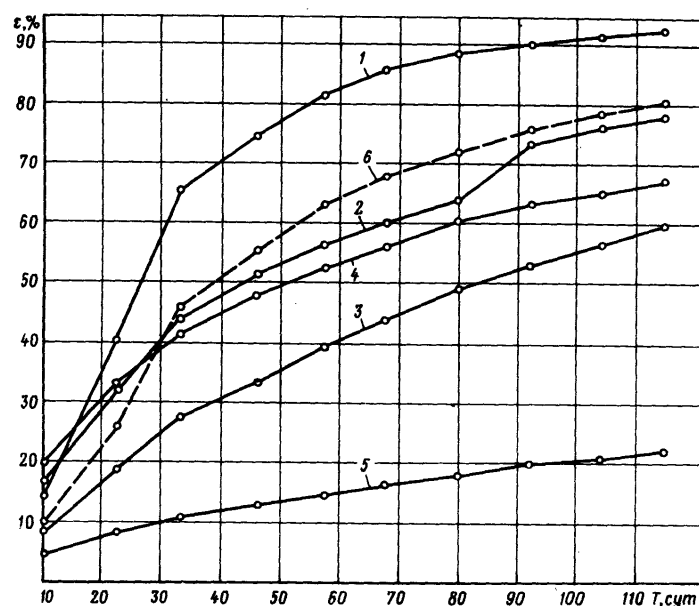
Снимается кинетика выщелачивания урана из пробы данной крупности в течение 96 часов при заданной концентрации серной кислоты (или соды). Отношение Ж:Т устанавливают в пределах Ж:Т = 7-10:1. Во время опытов определяют концентрацию урана в жидкой фазе. По окончании выщелачивания руда промывается, сушится, измельчается и поступает на анализ урана. Извлечение урана рассчитывают по жидкой и твёрдой фазам, в итоге принимают среднее значение. В качестве примера в табл.8.2 приведена рекомендуемая форма записи результатов эксперимента.

## Выщелачивание методом вращающихся бутылей

Наименование	Ед. изм.	Значения			
		24	48	72	96
Содержание урана в пробе исходной руды	% (г/т)				
Время выщелачивания	ч				
Концентрация урана в продукционном растворе выщелачивания	мг/л				
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в растворе	г/л				
Значение pH	ед.				
Степень извлечения U по водной фазе	%				
Расчёт содержания урана в твёрдых хвостах выщелачивания		+ 200 меш		- 200 меш	
		Вес, г	U, %	Вес, г	U, %
Среднее содержание урана в хвостах	% (г/т)				
Степень выщелачивания U по твёрдой фазе	%				
Средняя степень выщелачивания U (по твёрдой и жидкой фазам)	%				

Естественно, что исследования не ограничиваются снятием зависимостей, представленных на рис. 8.5. Как правило, геотехнологов интересуют следующие зависимости.

1. Кинетика извлечения урана для различной крупности руды при постоянной плотности орошения. Вид таких зависимостей представлен на рис. 8.7.



**Рис. 8.7. Кинетика выщелачивания урана из проб руды различной крупности, мм:**  
 1 - +1 - 5; 2 - +5 - 20; 3 - +20 - 32; 4 - + 32 - 63; 5 - + 63 - 200; 6 - смесь классов (+1 - 200)

Анализ этих зависимостей позволяет выбрать оптимальный класс крупности руды для кучного выщелачивания.

2. Кинетика выщелачивания урана при использовании различных реагентов для выщелачивания. В качестве постоянных условий выбираются крупность куска руды, плотность орошения и концентрация выщелачивающего раствора. В качестве примера на рис.8.8 показана зависимость степени извлечения урана от времени выщелачивания для проб гранит – порфировой руды растворами серной кислоты и бикарбоната натрия. На основании полученных зависимостей по полноте извлечения и расходу реагентов выбирают тот или иной растворитель для проведения дальнейших исследований. Из приведённых на рис. 8.8 зависимостей видно очевидное преимущество серной кислоты для выщелачивания урана из данного типа руд.

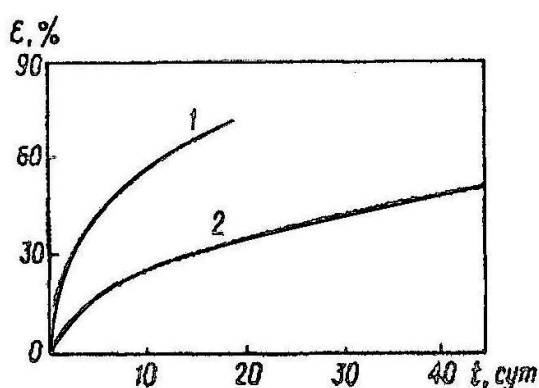
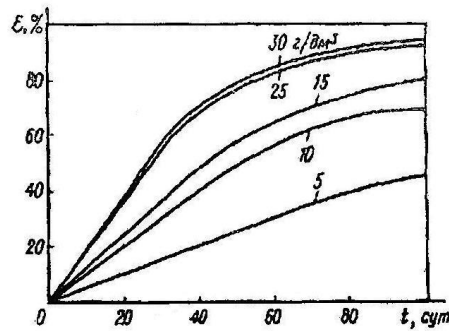


Рис. 8.8. Кинетика извлечения урана при использовании растворов:  
1 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2 - NaHCO<sub>3</sub>

3. Определение оптимальной концентрации серной кислоты (или соды) в выщелачивающем растворе проводят аналогичным способом. Несколько колонн загружают одинаковой рудой с одинаковой ситовой характеристикой. Проводят орошение руды растворами серной кислоты различной концентрации: в первой колонне – 30 г/л, во второй – 25 г/л, в третьей – 15 г/л, в четвёртой – 5 г/л, с постоянной для всех колонн плотностью орошения, равной, например, 10 л/м<sup>2</sup>ч. Продуктивные растворы собирают в сборники. Продуктивные растворы анализируются на содержание основного металла и примесей, остаточную концентрацию реагента, pH и Eh. Затем продуктивные растворы пропускают через колонку с ионообменной смолой (например, АМП), доукрепляют серной кислотой и вновь подают на орошение. Процесс ведут до тех пор, пока концентрация урана в продуктивном растворе достигнет минимального значения, равного 10 мг/л. После этого орошение растворами серной кислоты прекращают, колонны промывают водой из расчёта 1-2 объёма на объём руды, промывные растворы собирают и анализируют на содержание урана. Колонны разгружают, руду рассеивают по классам и определяют содержание урана в каждом классе. Рассчитывают среднее остаточное содержание урана в пробе. Ионообменную смолу также анализируют на содержание урана. Проводят расчёт извлечения урана по твёрдой и жидкой фазам, выбирают среднее значение извлечения (E). Строят зависимости  $E = f(\tau)$  или  $E = f(\text{Ж:Т})$  для каждой концентрации серной кислоты.



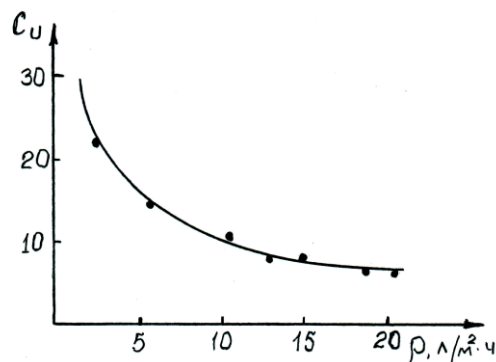
**Рис. 8.9. Кинетика извлечения металла раствором серной кислоты различной концентрации (числа над кривыми – концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, г/л)**

В качестве примера на рис.8.9 показана зависимость степени извлечения урана от времени выщелачивания для проб гранит – порфировой руды растворами серной кислоты различной концентрации.

Из рис. 8.9 видно, что с повышением концентрации серной кислоты в выщелачивающем растворе от 5 до 30 г/л возрастает извлечение урана от 40 до 95% (за время, равное 100 сут). С точки зрения кинетики процесса оптимальной концентрацией серной кислоты в выщелачивающем растворе следует считать 25 г/л, так как повышение концентрации серной кислоты до 30 г/л увеличивает извлечение лишь на 1%, но расход кислоты при этом возрастает на 5%.

4. Выбор оптимальной плотности орошения проводят аналогичным способом. Несколько колонн загружают одинаковой рудой с одинаковой ситовой характеристикой. Проводят орошение руды растворами серной кислоты одной и той же концентрации (для рассматриваемого примера [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 25 г/л]), но с различной плотностью орошения: в первой колонне – 60 л/м<sup>2</sup>ч, во второй – 30 л/м<sup>2</sup>ч, в третьей – 10 л/м<sup>2</sup>ч, в четвертой – 5 л/м<sup>2</sup>ч. Продуктивные растворы собирают в сборники. Продуктивные растворы анализируются на содержание основного металла и примесей, остаточную концентрацию реагента, рН и Eh. Затем продуктивные растворы пропускают через колонку с ионообменной смолой (например, АМП), доукрепляют серной кислотой и вновь подают на орошение. Процесс ведут до тех пор, пока концентрация урана в продуктивном растворе достигнет минимального значения, равного 10 мг/л. После этого орошение растворами серной кислоты прекращают, колонны промывают водой из расчёта 1-2 объёма на объём руды, промывные растворы собирают и анализируют на содержание урана. Колонны разгружают, руду рассеивают по классам и определяют содержание урана в каждом классе. Рассчитывают среднее остаточное содержание урана в пробе. Ионообменную смолу также анализируют на содержание урана. Проводят расчёт извлечения урана по твёрдой и жидкой фазам, выбирают среднее значение извлечения (E). Строят зависимости  $E = f(\tau)$  или  $E = f(\text{Ж:Т})$  для каждой плотности орошения. Выбирают оптимальное значение плотности орошения.

Для ускорения исследований часто снимают зависимость концентрации урана в продуктивных растворах от плотности орошения при постоянном Ж:Т. Вид такой зависимости представлен на рис. 8.10.



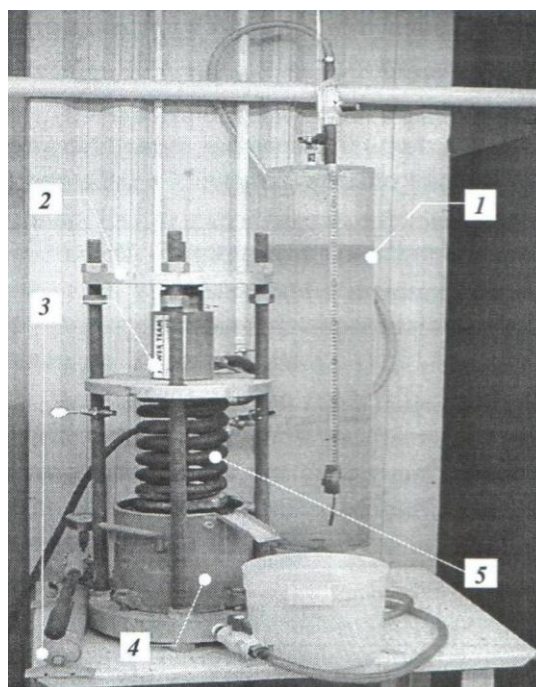
**Рис. 8.10. Зависимость концентрации урана в продуктивном растворе от плотности орошения (при постоянном Ж:Т = 5:1)**

Помимо технологических факторов существенное значение на извлечение урана методом КВ играют и гидродинамические факторы, главный из которых – коэффициент фильтрации. Фильтрационные свойства обрабатываемой рудной массы напрямую отражаются на производительности участка кучного выщелачивания, и зависят от крупности куска руды, пустотности, смачиваемости, условий агломерации, высоты кучи и др. факторов.

Например, проблема КВ руды с высоким содержанием мелочи состоит в том, что отдельные зоны кучи сильно отличаются по проницаемости. При этом через зоны с крупным материалом выщелачивающий раствор протекает свободнее, а зоны с большим количеством шлама и мелочи раствор обтекает и плохо смачивает. Непроницаемые слои затрудняют процесс КВ, делая его нерентабельным.

При движении раствора через многоярусный штабель основными факторами, влияющими на фильтрацию растворов, может стать и степень уплотнения нижних слоёв выщелачивающими.

Для количественной оценки перечисленных факторов на извлечение урана необходимо знать зависимость коэффициента фильтрации от этих факторов. Определение коэффициента фильтрации проводится на установке, представленной на рис.8.11.



**Рис.8.11. Установка для определения коэффициента фильтрации:**

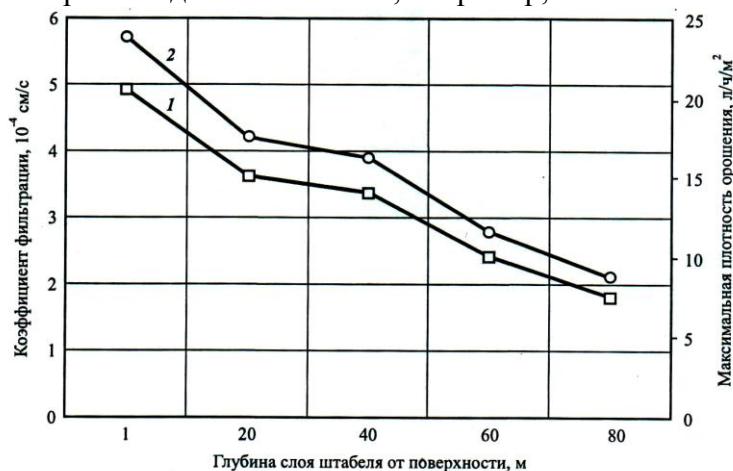
- 1 – расходная ёмкость с водой; 2 – прижимные плиты; 3 – домкрат с манометром;  
4 – рабочая ячейка с рудной массой; 5 – прижимная пружина

Установка состоит из рабочей ячейки для руды и питающего цилиндра с раствором, который обеспечивает непрерывный поток раствора при постоянном давлении. Для исключения вымывания пробы из контейнера на дне его установлена сетка с размером ячеек 1 мм. Необходимым давлением, имитирующим давление на определённой высоте кучи, производят сдавливание пробы в рабочей ячейке. Заданное давление регистрируют с помощью манометра. Включают подачу раствора и замеряют его расход за определённое время. Зная площадь ячейки ( $\text{см}^2$ ), время фильтрации раствора ( $\text{с}$ ) и объём профильтрованного раствора ( $\text{см}^3$ ), рассчитывают коэффициент фильтрации ( $\text{см}/\text{с}$ ).

В качестве примера на рис.8.12 приведены зависимости коэффициента фильтрации выщелачивающего раствора по глубине слоя штабеля.

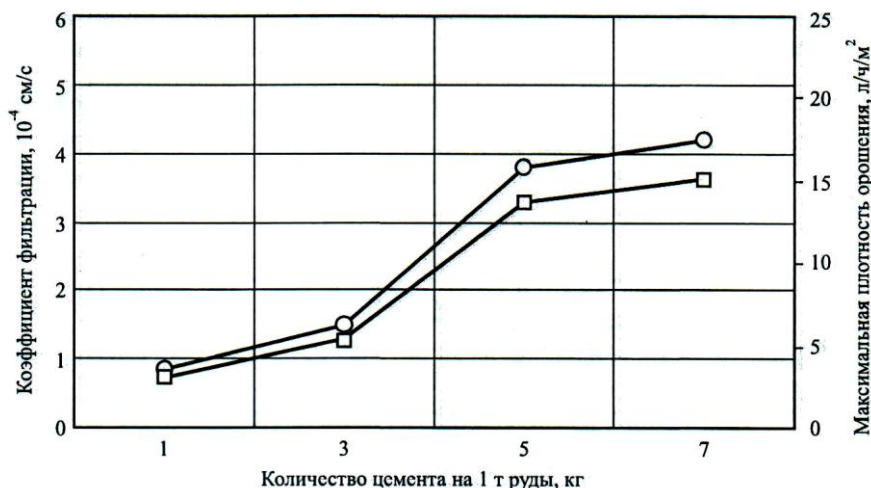
С использованием методики определения коэффициента фильтрации можно снимать зависимости коэффициента фильтрации рудной массы от условий агломерации: влажности руды, сорта цемента, времени агломерации, расхода цемента и т.п.

Агломерацию мелких частиц и шламов можно проводить в бетономешалке. Для этого сухую пробу руды загружают в бетономешалку, добавляют заданное количество воды и связующего, например, цемента. Включают бетономешалку и производят перемешивания пробы в течение постоянного времени для всех опытов, например, 5 мин.



**Рис. 8.12. Изменение коэффициента фильтрации в зависимости от глубины кучи:**  
1 – для плотности орошения; 2 – для фильтрации

Материал из бетономешалки (гранулы) помещают в ячейку установки для определения фильтрации (рис. 8.11), и определяют коэффициент фильтрации при заданном давлении. На рис. 8.13 приведена зависимость коэффициента фильтрации от количества цемента, добавляемого при агломерации.



**Рис. 8.13. Изменение коэффициента фильтрации в зависимости от количества цемента, добавляемого при агломерации**

Если необходимо снять технологические показатели для полученного агломерированного материала, его помещают в перколяционную колонну.

### 8.3. Подготовка площадок для кучного выщелачивания

Площадки для КВ должны отвечать следующим основным требованиям: быть растворо-непроницаемыми и горизонтальными, то есть спланированы таки образом, чтобы обеспе-чивать равномерный сбор продуктивных растворов по всему основанию кучи.

Подготовку площадок можно осуществлять, например, таким способом. На спланиро-ванный бульдозером участок укладывают бетонные плиты толщиной 0,2 м, которые сверху покрывают растворо-непроницаемым слоем битумного асфальта толщиной 0,2 м. Затем свер-ху насыпают слой песка и укладывают гранитную брусчатку, которая служит предохра-нительным слоем, защищающим растворо-непроницаемое основание от разрушения кусками разгружаемой из автосамосвалов руды и при работе механизмов.

Другой, более дешёвый способ подготовки площадки для КВ, используется на рудни-ке «Блюберд» (США). Поверхность, предварительно спланированного участка, покрывают слоем бетона толщиной 0,1 м. На этот слой укладывают дренажные пластиковые трубы с от-верстиями, которые засыпают буферным слоем гравия.

На руднике «Агню Лейк» (Канада) площадку под КВ покрывают полихлорвиниловой плёнкой. На плёнку укладывают слой песка и гравия толщиной 0,45 м.

Наиболее часто используют следующий способ подготовки площадки. На разровнен-ный участок поверхности земли укладывают слой глины толщиной до 0,6 м, который уплот-няют. Сверху насыпают слой песка, на него – слой дроблённой породы руды фракции +0,03 – 0,05 мм, выполняющий роль гравийной обсыпки. Этот способ подготовки площадки деш-евле других и обладает достаточно надёжными эксплуатационными качествами.

На некоторых рудниках КВ площадки устраивают в форме рудовмещающих блоков с наклонным днищем. По периметру блока сооружают бетонные подпорные стенки. На днище площадки укладывают дренажные керамические трубы, а на основании подпорной стенки в наиболее пониженной части блока пробивают отверстия и устраивают коллектор для сбора продуктивных растворов.

Представляет несомненный интерес опыт подготовки площадок, накопленный в цехе кучного выщелачивания золота Навоийского ГМК. Конструкция основания (подушки), на которое укладывается руда для выщелачивания приведена на рис. 8.14.

Площадку для размещения кучи предварительно очищают от растительного слоя и наносят на неё слой глины, который уплотняют. На слой глины укладывают изоляционную прокладку толщиной 1,0-1,5 мм из пропилена низкой плотности, на которую отсыпают за-щитный слой из крупно- и среднезернистого песка.

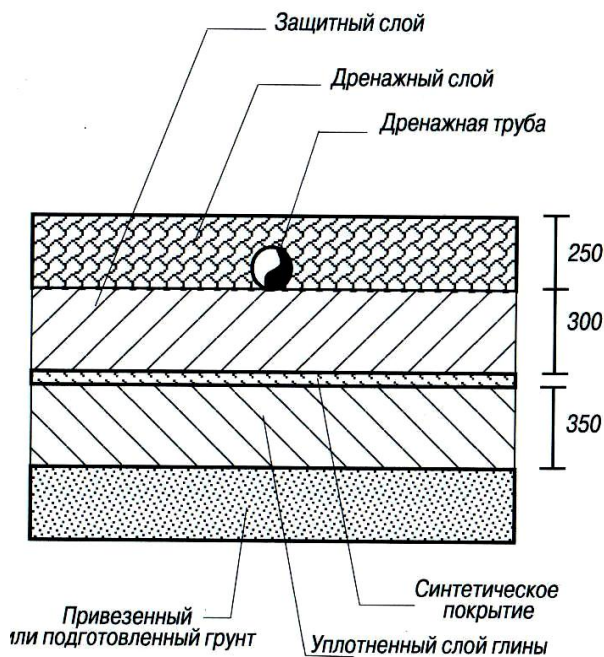


Рис.8.14. Разрез основания (подушки) под кучей

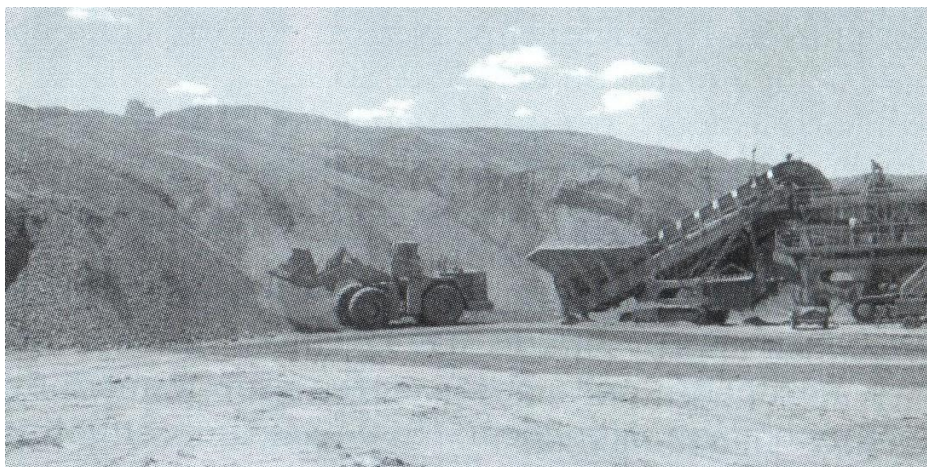
Защитный слой перекрывают дренажным слоем из рудного материала фракции – 60 + 25 мм, внутри которого на расстоянии 15 м одна от другой укладывают дренажные трубы диаметром 100 мм. Такая конструкция основания предотвращает потери продуктивного раствора и обеспечивает сохранность дренажных труб при формировании кучи.

#### 8.4. Рудоподготовка и отсыпка куч

На рудниках КВ рудоподготовка включает дробление и классификацию руды, а также агломерацию мелочи и шламов, образующихся при дроблении руды. Процессы и аппараты дробления и классификации подробно рассмотрены в главе III (разделы 3.3 и 3.5).

На некоторых рудниках КВ агломерацию проводят следующим образом. На конвейере, соединяющем последнюю стадию дробления руды с участком выщелачивания, к рудной массе добавляют воду и связующее (цемент, известь, жидкое стекло и т.п.). За счёт вибрации ленты конвейера происходит хорошее перемешивание мелких частиц руды с водой и связующим, и образуются гранулы. Агломерация уменьшает пылевыведение и повышает скорость фильтрации выщелачивающего раствора через слой руды, одновременно увеличивая устойчивость штабеля.

На отсыпке руды в кучи для её последующего выщелачивания применяют следующую технику: автосамосвалы, бульдозеры, фронтальные погрузчики (рис.8.15), экскаваторы и конвейерные транспортные системы (рис.8.16).

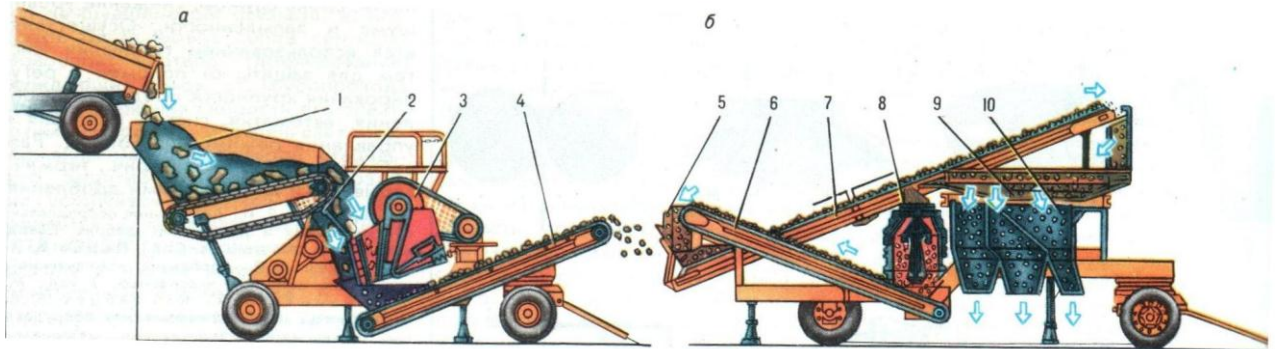


**Рис.8.15. Погрузка руды фронтальным погрузчиком в мобильный дробильно – перегрузочный пункт**



### Рис.8.16. Конвейерная транспортная система

На некоторых рудниках распространение получили перемещаемые (мобильные) дробильно-сортировочные установки. Одноагрегатная установка малой производительности с дизельным приводом (рис.8.17, а) производит одностадийное дробление в открытом цикле с помощью щёковой дробилки, сортировку руды виброгрохотом на 2 класса крупностью до 25-70 мм с отсевом. Двухагрегатная установка (рис.8.17, а и б) состоит из агрегата крупного дробления с щёковой дробилкой и агрегата мелкого дробления и сортировки с конусной дробилкой и виброгрохотом, сортирующим руду на 2 класса (+5 – 10 мм и +10 – 25 мм).



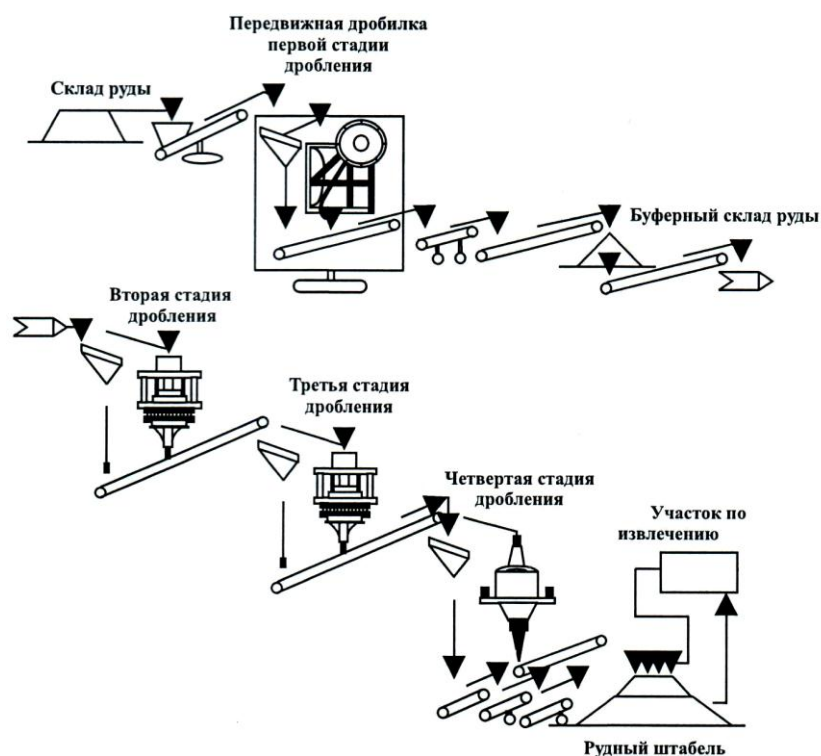
**Рис.8.17. Технологическая схема перемещаемой дробильно-сортировочной установки:**

- 1- питатель; 2 – колосниковая решётка; 3- щёковая дробилка; 4 – транспортёр;  
5 – загрузочный лоток; 6 – возвратный конвейер; 7 – конвейер; 8 – конусная дробилка;  
9 – виброгрохот; 10 – бункер

Вначале отсыпают и разравнивают бульдозером первый слой высотой 2-3 м. Затем по наклонному съезду автосамосвалами формируют второй и последующие слои до высоты 8-10 м. Площадь основания кучи обычно составляет сотни квадратных метров; объём руды – 100 тыс. м<sup>3</sup> и более. последнее зависит от размеров площадки и принятой технологии выщелачивания, а также от производительности линейной сорбционной установки (ЛСУ) по переработке продуктивных растворов.

Как правило, к окончанию выщелачивания из одной кучи вторая куча должна быть уже подготовлена к работе, чтобы обеспечить непрерывность процесса сорбции.

При выщелачивании глинистых и высококарбонатных руд высоту кучи уменьшают в 2-3 раза, вследствие уплотнения руды и снижения проницаемости растворов. Отсыпку руды для таких куч производят экскаваторами и скреперами.



**Рис.8.18. Упрощённая схема рудоподготовки и отсыпки куч (штабелей)**

При достаточно больших размерах площадки руда после окончания выщелачивания не вывозится в отвал, а остаётся на месте. Рядом с ней насыпается новая куча такой же высоты. После заполнения таким образом всей площадки последующее выщелачивание производится из второго уступа, насыпаемого на уже выщелоченную руду.

Такая схема позволяет снизить расходы на вывоз в отвал выщелоченной руды, произвести довыщелачивание первого уступа и обеспечить более полное извлечение металла.

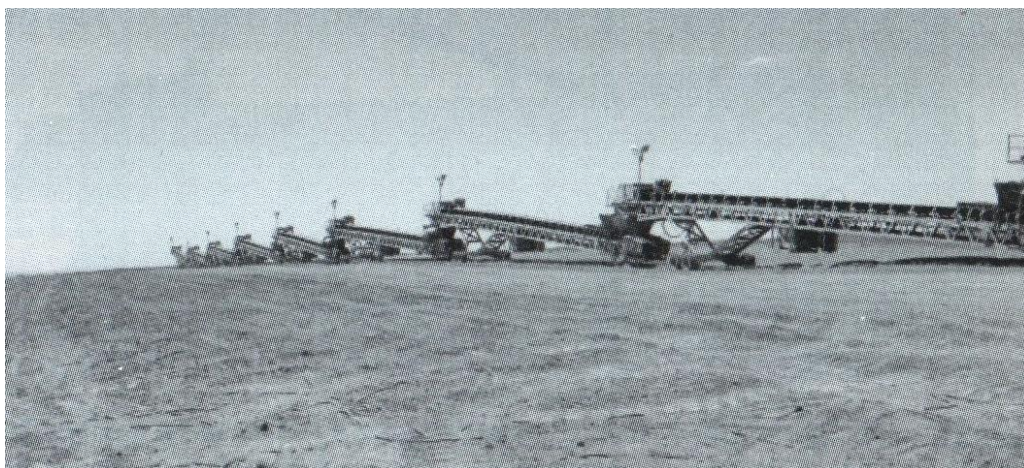
Безусловный интерес представляет схема рудоподготовки и отсыпки куч, действующая в цехе кучного выщелачивания золота Навойского ГМК (рис.8.18).

Производственные операции осуществляются в следующей последовательности. Бульдозером подают руду в зону работы фронтальных погрузчиков, которыми она доставляется в приёмный бункер щёковой дробилки, установленной на самоходном шасси (рис.8.15). Здесь руда дробится до класса – 150 мм. Вибрационный колосниковый грохот, размещённый перед дробилкой, направляет рудную массу кондиционного размера непосредственно на конвейер. Наличие самоходного шасси позволяет размещать дробилку в непосредственной близости от забоя, что повышает эффективность работы оборудования.

После первой стадии дробления рудная масса системой конвейеров подаётся в буферный склад (рис.8.16), из которого она направляется сначала в конусную дробилку второй стадии дробления, а затем в короткоконусные дробилки третьей стадии дробления, где она последовательно дробится до класса – 13 мм. Дробилки работают в открытом цикле, перед ними установлены грохоты для предварительного удаления мелкого материала.

Четвёртая стадия дробления представлена дробилками роторного типа с вертикальным валом, работающих в замкнутом цикле с грохотами. Здесь руда дробится до готового класса – 3,25 мм.

Руду, прошедшую четвёртую стадию дробления, системой конвейеров подают на участок выщелачивания, где она при помощи системы самоходных конвейеров и одного отвалообразователя – штабелера (стакера) заходками шириной 80 м и высотой 10 м укладывается на подушку выщелачивания (рис.8.19).



**Рис.8.19. Самоходные конвейеры перегружатели на поверхности штабеля**

После отсыпки очередного слоя руды система конвейеров и стакер перемещаются для укладки следующего слоя. На конвейере, соединяющем четвертую стадию дробления с участком выщелачивания, к дроблённой руде добавляют цемент и воду. Это делается для связывания мелких частиц руды в гранулы, с целью уменьшения пылевыведения и повышения скорости фильтрации выщелачивающего раствора через слой руды в куче.

### **8.5. Режимы кучного выщелачивания**

С точки зрения организации процесса различают непрерывный и периодический режим кучного выщелачивания. Непрерывная схема предусматривает ведение процесса выщелачивания в постоянных кучах, перенося выщелачивание из одной кучи (блока) в другую. Часто на рудниках КВ выщелачивание ведут не из отдельных куч, а из штабеля, который постоянно наращивается. При этом кучи (штабель) не вывозятся в отвал с площадки после окончания выщелачивания, а остаются на месте отсыпки и подвергаются рекультивации.

Периодическая схема кучного выщелачивания предусматривает периодическую замену выщелоченной руды с вывозом её в отвал и организацию новой кучи. Применение данной схемы требует меньших размеров площадок для куч и применяется, главным образом, для проведения опытных и опытно-промышленных работ.

Орошение куч производится выщелачивающими растворами, которые из растворосборника подаются по трубопроводу на оросительные установки, смонтированные на поверхности куч. Производительность оросительных установок зависит от площади орошения и заданной плотности орошения руды. На некоторых канадских и американских рудниках кучного выщелачивания урана производительность составляет 120-150 м<sup>3</sup>/ч.

На некоторых штабелях применяют систему капельного орошения, используя капельные эмиттеры, обеспечивающие плотность орошения 5-15 л/м<sup>2</sup>·ч. Систему трубопроводов с капельными эмиттерами укладывают на верхней площадке штабеля (рис.8.20).



**Рис.8.20. Система орошения на поверхности штабеля с помощью эмиттеров**

Применение капельного орошения снижает потери воды на испарение и обеспечивает равномерное распределение раствора по всей поверхности штабеля. Раствор просачивается через слой руды, и выщелачивает уран.

В ряду факторов, влияющих на скорость и полноту выщелачивания урана, а также на количество урана, находящегося в штабеле, наиболее важным является плотность орошения поверхности штабеля. Важность этого фактора заключается в том, что плотность орошения поддаётся регулировке, в то время как другие параметры (гранулометрический состав руды) являются неуправляемыми после укладки руды в кучу.

На практике возникают противоречия в оптимальном режиме плотности орошения при различных условиях эксплуатации кучи. С одной стороны, необходимо поддерживать максимально возможную плотность орошения для уменьшения количества растворённого урана в уложенной руде, с другой – для повышения концентрации урана в продуктивных растворах плотность орошения должна быть минимальной.

Для каждого конкретного случая максимальное значение плотности орошения будут ограничивать производительность фильтрации раствора через слой руды и (или) производительность линейной сорбционной установки. Минимальную плотность орошения будут ограничивать концентрация урана и примесей.

Рассмотрим один из подходов к выбору оптимальной плотности орошения. Этот подход предполагает изменение плотности орошения во времени. В начальный период времени выбирается максимальная с точки зрения коэффициента фильтрации плотность орошения, например,  $20 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$ . Такая плотность орошения поддерживается несколько суток (20-30 суток) до тех пор, пока концентрация урана в продуктивных растворах достигнет максимального значения. В течение этого времени выщелачивающий раствор совершает наиболее полезную работу. Затем наступает период, в течение которого концентрация урана в растворе стабилизируется. В этот период плотность орошения уменьшают до  $14-16 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$ . Этот период длится определённое время, например, 50-60 суток, после чего происходит снижение концентрации урана в продуктивном растворе. Плотность орошения вновь снижают до  $8-10 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$  и поддерживают на этом уровне до конца выщелачивания. Высвобожденный объём раствора направляют на выщелачивание урана из свежей руды. Приведённый регламент орошения является примерным, и для каждого типа руды подбирается экспериментально.

Разработан циркуляционный регламент выщелачивания с многократной подачей раствора на орошение без извлечения из него урана до накопления определённой концентрации.

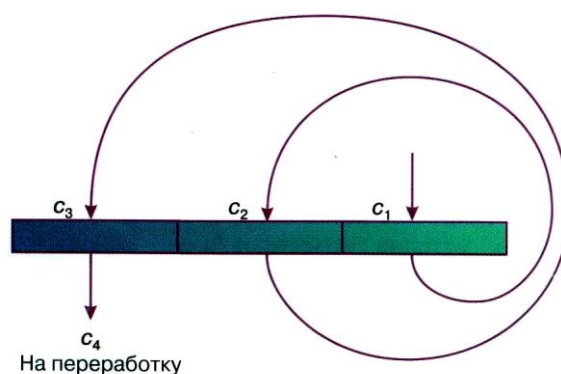
Описан также пульсирующий регламент орошения, когда выщелачивающий раствор подают на штабель или отдельные его участки в течение небольшого времени, затем выдер-

живается пауза, в течение которой раствор используют для орошения других участков. После выдерживания заданной паузы выщелачивание продолжают.

Например, при высоте куч 15-20 м, ширине 40-50 м и длине 60-70 м технологический пульсирующий регламент на одном из канадских рудников предусматривает плотность орошения 14-16 л/м<sup>2</sup>·ч в течение первых суток выщелачивания, затем куча выстаивается в течение 3-х суток. Выщелачивание продолжают при плотности орошения 7-8 л/м<sup>2</sup>·ч. При общей продолжительности цикла выщелачивания 120-150 сут извлечение урана составляет 65-75 %.

Разработан способ предварительного закисления руды путём орошения кучи в течение 24 часов раствором серной кислоты и выстаивания кучи в течение 48 часов. Предварительное закисление обеспечивает хорошее увлажнение руды и способствует нейтрализации карбонатов.

Важнейшими параметрами при КВ урана являются также концентрация выщелачивающего реагента и ОВП раствора. С этой целью ведётся постоянный контроль за этими параметрами в выщелачивающих растворах. Выщелачивание производится оборотными растворами, которые при необходимости доукрепляются серной кислотой или содой (бикарбонатом натрия или аммония), а также окислителем. Потери растворов восполняются технической водой.



**Рис.8.21. Режим выщелачивания рабочими растворами с последовательно увеличивающимися концентрациями урана и примесей:**

$$C_1 < C_2 < C_3 < C_4 \text{ – концентрации урана и примесей}$$

На многих рудниках КВ выщелачивание урана ведут рабочими растворами с последовательно увеличивающимися концентрациями урана и примесей. То есть с каждым оборотом рабочего выщелачивающего раствора (если он не выводится на сорбцию) происходит приращение определённой концентрации урана и примесей к ранее накопленным концентрациям в предыдущем оборотном цикле (рис.8.21).

Накопление урана и примесей в рабочих растворах приводит в отдельных случаях к снижению активности выщелачивания урана и даже к его переотложению на поверхности кусков руды. Вот почему очень важно поддерживать необходимый уровень рН для сернокислотного выщелачивания и остаточную концентрацию карбонат и бикарбонат-ионов – при карбонатном выщелачивании урана.

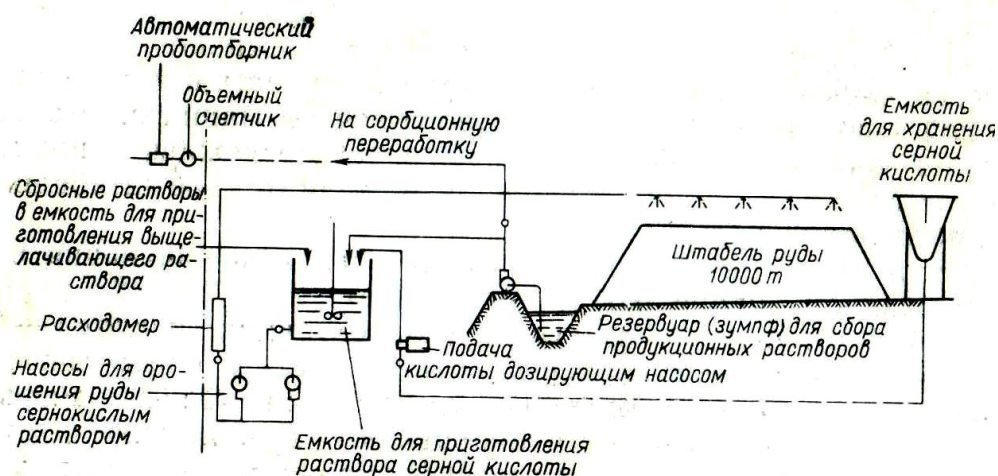
Выщелоченную руду промывают бедными растворами или технической водой для удаления выщелоченного урана. Промывные растворы после доукрепления выщелачивающими реагентами используют в качестве рабочих.

## 8.6. Примеры промышленного применения кучного выщелачивания урана

Кучное выщелачивание урана уже в течение многих лет применяется на рудниках США, Канады, Австралии, Испании, Португалии и других стран. Обычно этот метод служит для дополнительного получения урана из руд с содержанием урана 0,01 – 0,05 %, которые

нерентабельно перерабатывать на заводах. Кучным выщелачиванием извлекают уран из хвостов радиометрической сортировки (Чехия, Казахстан и др.).

Метод кучного выщелачивания урана широко используется во Франции. На рис.8.22 показана схема кучного выщелачивания урана, используемая на рудниках Франции.



**Рис.8.22. Схема кучного выщелачивания урана (Франция)**

Для орошения руды над штабелем устанавливают перфорированные трубы. Подачу сернокислых растворов для орошения руды и откачки продуктивных урансодержащих растворов производят насосами. Все трубопроводы для продуктивных растворов с концентрацией урана 0,05 - 0,1 г/л выполнены из пластмассы.

На французском руднике «Брюжо» кучное выщелачивание урана ведут из руд с содержанием 0,017%. высота куч составляет 2,5 м. Размеры кусков руды на одной кучи составляют -12 см, на другой – 40 см. Сернокислотные выщелачивающие растворы имеют  $pH=1,4$ , плотность орошения составляет 2,5 л/м<sup>2</sup>·ч. Наилучшие результаты получены при выщелачивании руды крупностью – 40 см: извлечение составляет 80 %, концентрация урана в продуктивных растворах составляет 1,6 г/л. Это объясняется плёночным характером урановой минерализации, когда дополнительное дробление руды не даёт ожидаемых результатов. В дальнейшем высоту куч увеличили до 4-5 м,  $pH$  снизили до  $pH=1$ . Извлечение составило соответственно 79,8 и 68 %.

Кучное выщелачивание урана осуществляют на рудниках «Бика» и «Ургеярика» (Португалия). Руду предварительно дробят до класса – 25 мм и укладывают в кучи высотой не более 1,8 м. Содержание урана в исходной руде составляет 0,1 - 0,3 %. Кучи орошают раствором серной кислоты. Извлечение урана из руды за 6-12 месяцев составило 50 %, за 16 месяцев достигло 80-90 %.

Высоту куч на этих рудниках увеличили до 2-6 м. На руднике «Бика» площадки выщелачивания расположили уступами, а на руднике «Ургеярика» - на одном уровне. Оросительную систему смонтировали из труб диаметром 0,08 м с отверстиями диаметром 0,001 м. Кучи орошали кислой шахтной водой. Орошение вели ежедневно по 3 - 4 ч с перерывами на 1-2 ч. Плотность орошения составляла 1,0 - 1,5 л/м<sup>2</sup>·ч. Выщелачивание продолжалось 13 - 20 месяцев, при этом извлечение урана составило 58-86 %.

Для интенсификации выщелачивания в выщелачивающие растворы добавили серную кислоту до концентрации 5 г/л, а руду дробили до класса – 0,013 м. В этом случае извлечение урана достигло 80 % при значительном сокращении длительности процесса.

При выщелачивании слабопроницаемых глинистых руд их смешивают с другими рудами, предварительно отделяя шламы промывкой на бутах.

На одном из рудников Португалии кучное выщелачивание проводится под землёй, причём руда в штабелях орошается рудничной водой. В качестве реагентов используют пи-

рит и сульфат железа (+3), которые добавляют в руду в количестве 0,2 - 0,4 % соответственно. КВ ведут из руды содержанием урана 0,076 - 0,15 %. Среднее извлечение урана 57-70% (до 85%) при продолжительности выщелачивания 13 – 20 месяцев.

В Испании метод КВ получил наибольшее распространение. Эта технология хорошо отработана применительно к глинистым и сильно выветренным рудам. Изучались два процесса: перколяционное выщелачивание забалансовой руды (0,025 – 0,04 % U) и перколяционное выщелачивание крупнокусковой бедной руды (0,04 – 0,05 % U). Тонкие фракции подвергались выщелачиванию в кучах. Производительность опытной установки составила 100 т/сут по забалансовой руде и 100 т/сут по бедной руде. Извлечение урана при выщелачивании составило 50 % для первого процесса и 83 – 85 % для второго процесса. Расход серной кислоты 45 кг/т руды.

В Мексике методом КВ перерабатываются руды месторождения Эль – Нопаль со средним содержанием 0,28 % U. Это первый промышленный опыт переработки руд методом КВ с таким высоким содержанием урана. Однако экономические расчёты показали, что стоимость получения урана этим методом при извлечении 80 % буде ниже, чем при переработке на заводе при извлечении 90 %.

Фирма «Юнион карбайд» (США) применяет метод КВ в крупном масштабе для извлечения урана из руд с содержанием 0,03 % U. Процесс ведут только в летние месяцы. Руда укладывается в штабель, вмещающий 250 000 т руды на площадке размером 180x122 м, имеющей небольшой уклон. Руда в штабеле уплотняется и выравнивается. Горизонтальная поверхность штабеля разделяется небольшими насыпями на 14 участков для облегчения контроля за выщелачивающими растворами. Процесс выщелачивания производится в два этапа: сначала руду орошают раствором серной кислоты, а затем промывают раствором из хвостовых прудков. Растворы перколируют через слой руды, продуктивные растворы через специальные отверстия стекают в дренажную трубу, проложенную под основанием штабеля. Урансодержащие растворы перекачивают на сорбционную установку для извлечения из них урана. Производство урана таким способом только на участке Мэйбелл достигает 45 т/год.

Фирма «Петромикс» (США) кучное выщелачивание урана осуществляет на площадке размером 45x45 м. Руда укладывается в штабель высотой 4,5 м. Основание площадки покрыто полихлорвиниловыми листами толщиной 6-8 мм, сверху которых проложены пластмассовые перфорированные трубы для дренирования продуктивных растворов с площадки. Отверстия в трубах расположены на расстоянии 915 мм друг от друга. Поверхность штабеля руды разделена на квадраты (чеки) размером 12x12 м. В качестве выщелачивающего раствора служит рафинат с завода по переработке руды. Урансодержащие растворы из перфорированных труб направляют в один из двух зумпфов, представляющих собой углубления размером 12 x12 м каждое. Во избежание утечки растворов зумпфы выложены листовым пластиком толщиной 20 мм. Когда концентрация урана в зумпфе достигает 0,5 г/л, раствор перекачивают на завод для переработки экстракционным методом. Рециркуляция раствора продолжается до достижения указанной концентрации металла в продуктивном растворе.

Длина штабеля руды может достигать 90 м, ширина – 20 м, высота – 10 м. Перфорированные трубы (диаметром 0,1 м) укладывают в канавки глубиной 300 см с уклоном 3°. Отверстия диаметром 15,8 мм могут располагаться двумя параллельными рядами. Перфорированные трубы сначала засыпают очищенным от песка слоем гравия, а промежуточное пространство – пустой породой с помощью проходческой погрузочной машины. Это обеспечивает упругое основание, уменьшающее повреждение полиэтиленовых листов сбрасываемой рудой при подготовке штабеля руды к выщелачиванию.

Фирма «Вестерн ньюклеар» для кучного выщелачивания руды с содержанием урана 0,05% используют достаточно крепкий выщелачивающий раствор (7-10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Продуктивные растворы с концентрацией кислоты 6% и урана – 1г/л подают сразу на экстракционную переработку в две ступени и отношении фаз О:В = 1:4,5. Рафинат экстракции, содержащий 0,01 г/л урана подкисляют и направляют на орошение штабеля руды. Насыщенный ураном органический экстракт подвергают реэкстракции 20% - ным раствором соды. Реэкстракт

в цистернах транспортируют на гидрометаллургический завод для дальнейшей переработки. Расход кислоты составляет 22-27 кг/т руды.

Кучное выщелачивание урана содовыми растворами используется на рудниках Чехии (из хвостов радиометрической сортировки) и Венгрии (из забалансовых карбонатных руд). Опытные и опытно-промышленные работы по содовому КВ проведены в Австралии, Франции и Казахстане.

Рассмотрим результаты опытных и опытно-промышленных работ по карбонатному выщелачиванию урана из руд, представленных известняками, диабазы и известняково-глинистыми сланцами. Вещественный состав этих руд характеризовался содержанием  $\text{CO}_2$  7-12%, серы (общей) 2- 8%. Результаты по выщелачиванию представлены в табл. 8.3.

Из результатов табл.8.3 следует, что при концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе менее 10 г/л извлечение урана резко снижается. Оптимальная концентрация соды в растворе находится на уровне 10-15 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не приводит к увеличению извлечения урана. Извлечение урана снижается при увеличении размера кусков руды.

Таблица 8.3

### Результаты по карбонатному выщелачиванию урана

Породы	Время выщелачивания, сут	Крупность руды, мм	Отношение Ж:Т	Концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г/л	Извлечение урана, %
Известняки	80	-10+1	3,0-5,5	5	19
	80	-10+1	3,0-5,5	10	55
	80	-10+1	3,0-5,5	15	63
	80	-10+1	3,0-5,5	20	65
Диабазы	80	-10+1	3,0-5,5	40	68
	80	-10+1	3,0-5,5	50	68
Известняки	80	-10+1	3,0-5,5	80	70
	200	-10+1	7,0	15	65
	200	-20+1	7,0	15	45
	200	-200	7,0	15	30

Полупромышленные испытания проводили на установке, имевшей 4 площадки для отсыпки куч размерами 25x25 м. На каждой площадке укладывалось до 3000 т руды. Приготовление и сбор выщелачивающих и продуктивных растворов осуществляли в бассейнах объемом 45 м<sup>3</sup> каждый. Переработку продуктивных растворов проводили в сорбционных колоннах высотой 6 м и диаметром 1,6 м, вмещавших до 5 м<sup>3</sup> ионообменной смолы. Орошение куч выщелачивающими растворами производили с помощью дождевальных установок. Высота куч составляла 5 м, площадь орошаемой поверхности – 380 – 400 м<sup>2</sup>. Плотность орошения поддерживали в пределах 10-15 л/м<sup>2</sup>·ч. Подача выщелачивающих растворов для орошения куч проводилась непрерывно. Работы велись в замкнутом цикле совместно с сорбционной переработкой продуктивных растворов.

В качестве выщелачивающего реагента использовали раствор соды различной концентрации. Руда представлена следующим гранулометрическим составом:

Фракция, мм	+63 - 200	+30 - 63	+20 - 30	+5 - 20	+1 - 5	- 1
Выход, %	16,0	14,2	8,7	30,6	12,2	18,3

Содержание отдельных компонентов в руде изменялось в зависимости от крупности классов. Так, с уменьшением крупности руды снижалось содержание известняка, но одновременно увеличивалось содержание  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, мелкие классы были представлены карбонатсодержащими силикатными рудами, а крупные классы – чисто карбонатными рудами.

Результаты опытных работ представлены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

### Результаты опытных работ

Параметры	Опыты
-----------	-------

	1	2	3
Масса руды в куче, т	520	3200	2500
Время выщелачивания, сут	120	130	130
Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г/л	15 - 20	10-20	10-20
Отношение Ж:Т	6,4	3,2	4,3
Расход Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , кг/т руды	28	9	13,5
Извлечение урана, %	43	31	44

Перед началом процесса выщелачивания руда в кучах подвергалась промывке технической водой. Такая предварительная промывка позволила снизить расход соды на 2-3 кг на каждую тонну руды за счёт растворения в воде и удаления из кучи сульфатных соединений.

В целом, карбонатное КВ урана используется значительно реже, чем серноокислотное.

## ГЛАВА IX. Подземное выщелачивание урана

### 9.1. Общие положения

Несмотря на сравнительно небольшой период существования уранодобывающей промышленности, быстрые темпы её развития вызывают необходимость уже сейчас вовлекать в разработку более бедные и залегающие в тяжелых горно-геологических условиях сравнительно крупные гидрогенные месторождения урана, которые до недавнего времени не представляли промышленного интереса в результате отсутствия соответствующих технически и экономически целесообразных методов отработки таких месторождений. В связи с этим были развернуты большие работы, направленные на разработку и освоение геотехнологического метода добычи подобных месторождений, получившего название **метода подземного выщелачивания (ПВ)**. Основополагающим принципом этого метода является добыча металла методом выщелачивания на месте залегания руды.

Параллельно с развитием добычи урана методом ПВ были активизированы научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, касающиеся различных вопросов этого нового метода отработки урановых месторождений, начиная от совершенствования методов поисков месторождений до получения готовой продукции. Выполненные объемы работ позволили выявить главнейшие особенности метода, его преимущества перед традиционным горным способом и его недостатки.

Основные преимущества этого метода заключаются в следующем:

а) сокращение капиталовложений и сроков строительства в 2-3 раза, вследствие отсутствия надобности в сложных капитальных сооружениях, неизбежных при проходке всех видов горных выработок, добыче руды, её транспортировке, переработке и создании хвостохранилищ;

б) повышение производительности труда в 2-4 раза за счет исключения целого ряда процессов и переделов;

в) снижение себестоимости продукции, несмотря на то, что руды месторождений, отработываемых ПВ, в 2-3 раза беднее по содержанию урана, чем добываемые традиционным горным способом;

г) высокая степень извлечения урана из недр - на уровне 70,0%, а с учетом вовлечения в отработку бедных забалансовых руд - значительно выше;

д) возможность отработки месторождений со сложными горно-геологическими и гидротехническими условиями залегания, что значительно расширило сырьевую базу уранодобывающей промышленности.

е) вовлечения в добычу большого количества уже выявленных гидрогенных месторождений, ранее считавшихся непригодными для отработки существующими методами.

- ж) исключение из цикла добычи урана самых дорогостоящих и опасных по исполнению подземных горных работ, которые заменяются бурением скважин с поверхности;
- з) принципиальная возможность автоматизации процесса добычи;
- и) упрощение и оптимизация вопросов охраны окружающей среды, включая недра.

Наряду с указанными преимуществами метода, в процессе проведения работ по ПВ на предприятиях отрасли выявилось, что этот метод не так прост в своём исполнении, как кажется на первый взгляд, а требует пристального внимания к себе на всех стадиях геотехнологической добычи и получения готовой продукции.

Прежде всего, при проведении работ по ПВ на целом ряде гидрогенных месторождений выявилась значительная неоднородность минерало-петрографических, геохимических и фильтрационных свойств рудовмещающих горизонтов как в плане, так и, особенно, в разрезе, что при отсутствии надёжных методов контроля за продвижением рабочих растворов в объеме этих горизонтов делает процесс ПВ трудноуправляемым, а также усложняет гидродинамические расчеты его параметров (концентрация металла в продуктивных растворах, удельный расход и выбор реагентов, скорость продвижения рабочих растворов, время обработки эксплуатационных блоков и многое другое.), теоретически разработанных для однородных сред. Отсюда вытекает одно из важнейших положений, сводящееся к тому, что для успешной работы предприятия ПВ необходимо значительно более полно и детально изучать недра, чем это требуется для традиционного горного способа обработки месторождений.

Между тем, по ряду месторождений, имеют место случаи неудовлетворительного знания вещественного, минералогического и геохимического состава рудовмещающих горизонтов и весьма слабые представления об их фильтрационных свойствах, в разрезе продуктивных горизонтов. Все это создает определенные трудности при эксплуатации и анализе результатов ПВ по отдельным блокам, участкам и месторождениям, а также при оперативном проектировании эксплуатационных работ.

Остался не решённым целый ряд других, не менее важных вопросов:

- вовлечение в отработку глубоко залегающих руд,
- оптимальные режимы и кислотность рабочих растворов, применение окислителей, интенсифицирующих добавок и растворителей другого (кроме применяемой серной кислоты)- состава,
- отработка руд в условиях высокого напора на кровлю продуктивного горизонта,
- вопросы попутного извлечения сопутствующих компонентов.

Меняются при отработке месторождений методом ПВ традиционные формы геологической, гидрогеологической, технологической, геофизической, буровой и другой документации и отчетности.

Из изложенного видно, что отработка гидрогенных месторождений методом ПВ требует нового подхода к решению целого ряда вопросов во всех звеньях деятельности, начиная от поисков и разведки урановых месторождений, до стадии их полной отработки и ликвидации техногенных последствий.

Исследования с целью решения этих вопросов продолжаются в процессе разведки и добычи горнорудными предприятиями, привлекаются научно-исследовательские институты.

Таким образом, настоящая глава базируется преимущественно на современном реальном состоянии дел в вопросах ПВ.

## **9.2. Исследования по подземному выщелачиванию урана**

### **9.2.1. Литологические свойства и литолого-фильтрационная неоднородность пород продуктивных горизонтов**

Литологические, минералого-геохимические и фильтрационные свойства пород рудовмещающих горизонтов на экзогенно-эпигенетических месторождениях урана формируются под воздействием целого ряда природных факторов, к которым могут быть отнесены состав коренных пород в области сноса, характер и глубина их проработки процессами вы-

ветривания, расстояние и скорость транспортирования обломочного материала, условия седиментогенеза, диагенеза и катагенеза осадков. Немаловажную роль также играют преобразования пород, происходящие в результате наложения процессов окислительного и восстановительного характера.

Промышленные месторождения урана, залегающие в породах осадочного чехла, включают месторождения пластового и грунтового окисления. Месторождения пластового окисления приурочены к водопроницаемым горизонтам осадочных толщ и встречаются в различных геолого-структурных и гидрогеологических ситуациях. Благоприятными для их образования являются приподнятые крылья артезианских бассейнов, расположенных в активизированных частях древних и молодых платформ; к ним также относятся отдельные, разделенные массивами пород фундамента артезианские бассейны суборогенных областей и прибортовые участки внутриорогенных впадин.

Изучение рудоносности, литологических, минералого-геохимических и фильтрационных свойств рудовмещающих отложений на месторождениях, предназначенных для ПВ, преследуют цель выявления и картирования различных типов пород и руд с учетом целого ряда качественных и количественных параметров и их соотношений, влияющих на технологические показатели выщелачивания. Составление карт и разрезов осуществляется на основе данных документации и опробования керна с широким привлечением геофизических методов с необходимой для разных стадий работ детальностью. Особая роль принадлежит материалам, получаемым в ходе проведения лабораторных и натурных геотехнологических исследований на опытных полигонах, по результатам которых прогнозируются показатели отработки месторождений.

Глинистость пород и руд и состав глинистого цемента во многом определяют проницаемость пород и расход реагента. Обычно считается, что при содержании в породе более 20 % глинистого материала она становится практически непроницаемой. При этом следует учитывать, что содержание глинистой фракции, определяемое по данным гранулометрического анализа, в некоторых случаях нельзя увязывать с проницаемостью пород и руд без изучения текстурных особенностей распределения глинистого материала. В результате развития вторичных процессов аргиллизации глинистые минералы могут изоморфно замещать зерна полевого шпата, а в других случаях значительная часть глинистого материала оказывается связанной с окатышами глин, вследствие чего общее содержание глинистой фракции превышает содержание той ее части, которая входит в состав цемента и определяет проницаемость пород. Состав глинистых минералов в зависимости от многих причин изменяется от существенно каолинитового, гидрослюдистого или монтмориллонитового до смешанного в разных соотношениях. Повышение расхода кислоты наблюдается в ряду каолинит — гидрослюда — монтмориллонит. Неблагоприятным свойством глин является способность к набуханию, особенно в случае, когда закачиваемые растворы по солевому составу существенно отличаются от состава пластовых вод.

Таблица 9.1

**Подразделение горных пород по степени проницаемости и трещиноватости**

Характеристика руд и пород	Благоприятные условия для ПВ	Неблагоприятные условия для ПВ
Активная пористость	15% и более	менее 15%
Проницаемость ( $K_f$ )	1,0м/сут и более	менее 1,0м/сут
Водообильность, л/сек	0,1 и более	менее 0,1
Примесь глинистых частиц	менее 20%	более 20%

Коэффициент фильтрационной неоднородности	более 0,25	менее 0,25
---	------------	------------

Текстурные особенности пород и руд во многом определяют их проницаемость. Водопроницаемость по напластованию, как правило, превышает проницаемость поперек напластования в 2—5 раз, поэтому изучение текстурных особенностей пород представляет одну из важнейших задач литологических исследований.

Структура руд и вмещающих пород (форма порового пространства, прочность связей между зёрнами и тип цемента) должна учитываться при изучении их фильтрационных свойств.

Водопроницаемость пород и руд и характер фильтрационной неоднородности рудовмещающих отложений относятся к важнейшим показателям, определяющим эффективность проведения подземного выщелачивания. Водопроницаемость определяют использованием полевых гидрогеологических, геофизических и лабораторных методов. Опытные откачки (нагнетания) из гидрологических скважин дают очень приближённую характеристику изменения фильтрационных свойств, поскольку этим методом определяется средняя водопроницаемость исследуемого горизонта.

Для сравнительной оценки водопроницаемости и, следовательно, пористости в условиях их естественного залегания широко используется метод опытных откачек, наливов и нагнетаний воды в скважины. Эмпирически коэффициент фильтрации можно рассчитать по данным гранулометрического состава. Полученные результаты являются весьма приближёнными и должны использоваться только в прогнозных расчётах не экономического характера.

### 9.2.2. Опыты по фильтрационному выщелачиванию (моделирование процесса ПВ на керновом материале)

Для получения гидрогеологических и технологических параметров процесса подземного выщелачивания рудоносных песков и закономерностей их изменения в процессе взаимодействия с раствором реагента минералов породы требуется довольно сложные и продолжительные опыты с многократной сменой порового объёма жидкости.

В начальной стадии исследований мы рекомендуем использовать прозрачную плексиглазовую или стеклянную трубку с длиной рабочей камеры 500-1000 мм и внутренним диаметром 30-50 мм. С помощью гаек и резиновых прокладок достигается необходимая герметизация колонки после её заполнения. Перед началом опыта собирается схема, изображённая на рис.9.1.

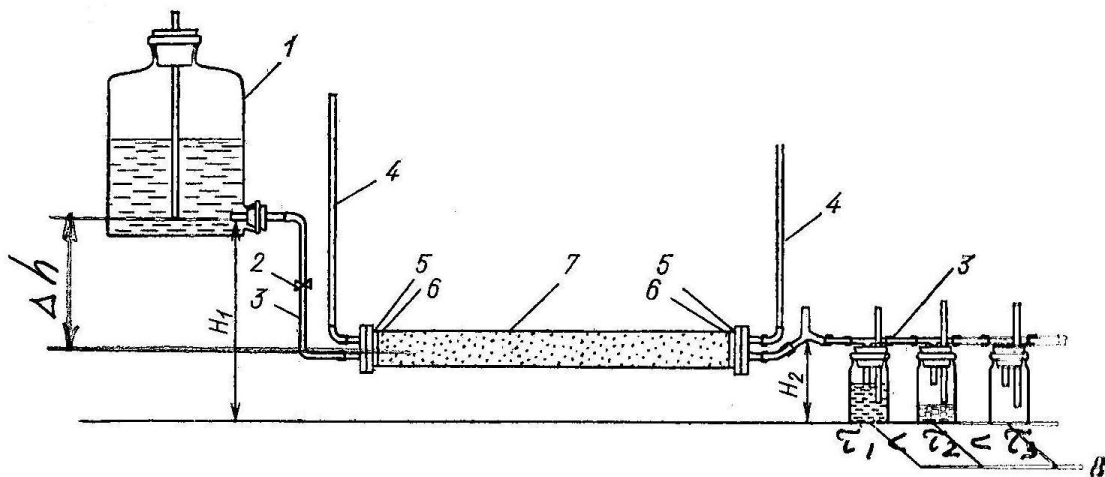
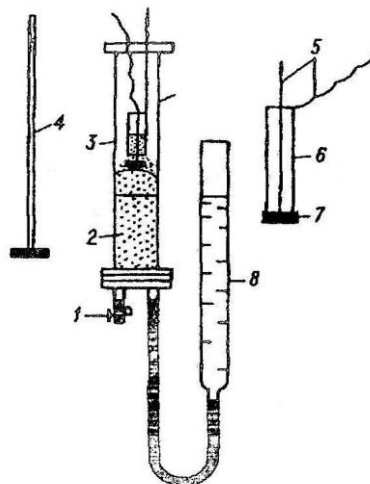


Рис. 9.1. Схема лабораторной установки для исследования керновых проб в динамических условиях:

1-сосуд Мариотта; 2-зажимы; 3-шланги; 4-дегазаторы; 5-буферный слой;  
6-лавсановая прокладка; 7-фильтрационная трубка; 8-пробоотборники

Опытная установка позволяет поддерживать дебит  $Q$  и скорость фильтрации  $v$  неизменными вследствие постоянства разности напоров  $\Delta h$  в сосуде Мариотта. Изменение фильтрационных свойств автоматически компенсируется изменением напора жидкости  $H_1$ . Напор на выходе из колонки  $H_2$  постоянен и определяется выходом в атмосферу верхнего отрезка тройника. Регулярно систему корректируют по объёму отбираемых на анализ проб. В случае газообразования камера на входе в колонку оборудуется дополнительными трубками – дегазаторами (4), которые присоединяются к верхнему штуцеру.

Схема загрузки фильтрационной колонки приведена на рис. 9.2.



**Рис.9.2. Схема загрузки фильтрационной колонки:**

1-зажим; 2-насыщенная водой часть руды; 3-корпус колонки; 4-трамбовка; 5-нити для спуска и отделения дна; 6-цилиндр для загрузки; 7-откидывающееся дно; 8-сообщающийся сосуд с водой

Схема представляет собой сообщающиеся сосуды, один из которых колонка (3), другой – мерная пипетка с водой (8), соединённая с колонкой шлангом. В колонку загружают слой гравия и укладывают двойной слой стеклоткани. (Аналогичным образом, но в обратном порядке формируется и дугой конец колонки после завершения загрузки рудоносного песка). После этого воду в колонке устанавливают на уровне стеклоткани и отмечают соответствующее деление в пипетке.

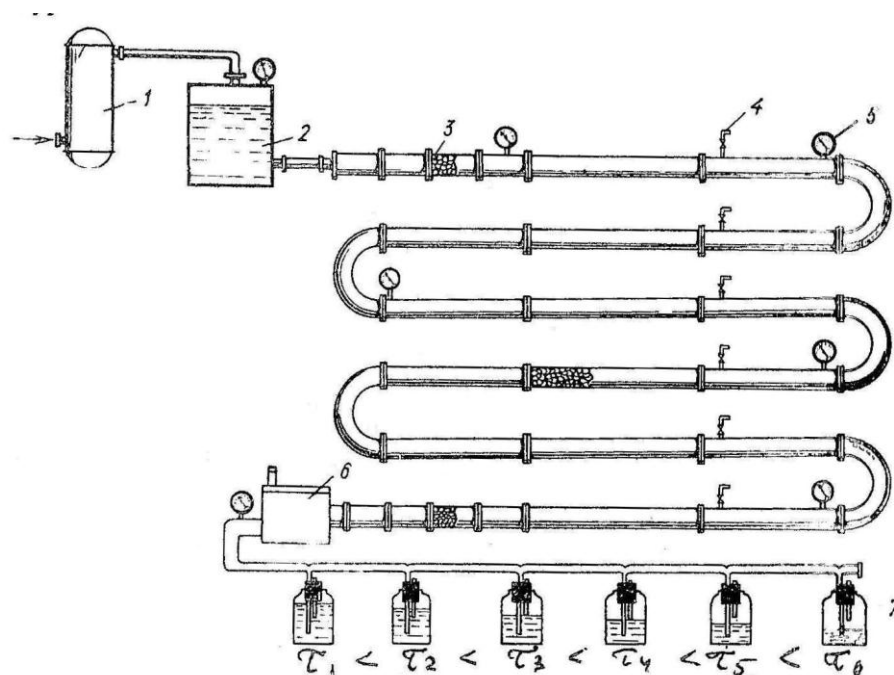
Предварительно высушенный рудоносный песок загружают в колонки порциями с одновременной трамбовкой и промачиванием снизу водой, желательной пластовой водой с того месторождения, откуда отобраны пробы руды. Промачивание руды должно осуществляться в результате капиллярного (безнапорного) поднятия.

По мере заполнения колонки сосуд (8) также поднимают, но так, чтобы уровень воды в нём не превышал уровня смоченной породы в колонке. Во избежание воздушной сортировки песка по фракциям в процессе падения при загрузке колонки рекомендуется использовать специальное приспособление (6) – цилиндр длиной 7-10 см, который загружается песчаной рудой и опускается в колонку на нити, конец которой закреплён в центре отделяемого дна. Вторая нить, привязанная к цилиндру, служит для его поднятия.

По окончании загрузки фиксируют массу руды, общую высоту загруженного слоя, объём рудного материала и воды, которая пошла на промачивание, высчитывают объёмную массу породы и открытую пористость. Степень уплотнения песка контролируют его объёмной массой, а степень заполнения порового пространства водой – соотношением между общей и открытой пористостью.

Загруженный рудный материал фиксируется в колонке с помощью болтов и гаек. На штуцера надеваются короткие отрезки шланга с винтовыми зажимами, с помощью которых колонка герметизируется и укладывается в горизонтальное положение для дальнейшего монтажа опытной установки, причём направление фильтрации растворов должно совпадать с направлением движения воды при промачивании.

При использовании большой массы рудного материала собирается укрупнённая лабораторная установка, состоящая из набора фильтрационных трубок различной длины, которые заполняются крновым материалом (рис. 9.3).



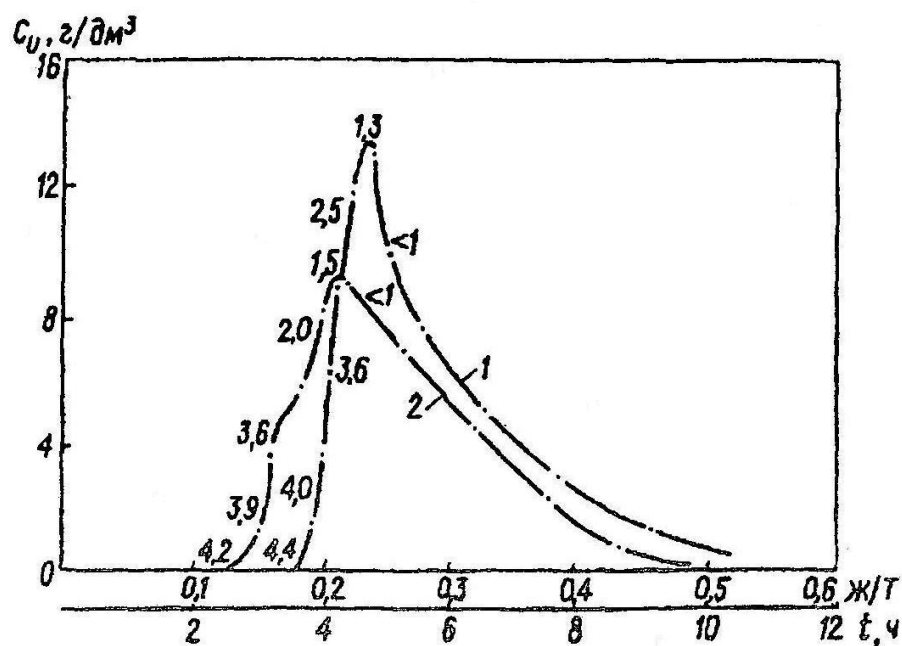
**Рис.9.3. Схема укрупнённой трубной установки для лабораторных исследований руд и рудовмещающих пород:**

1-баллон со сжатым воздухом; 2- сосуд с выщелачивающим раствором; 3- руда; 4,7 – пробоотборники; 5-манометр; 6-устройство противодавления

Исследования начинают с полного химического анализа рудного материала. Если содержание наиболее кислотоёмких минералов – карбонатов не превышает по  $\text{CO}_2$  1,5-2 что соответствует содержанию  $\text{CaCO}_3$  от 3 до 4,5 %, то исследования начинают с применением в качестве растворителя серной кислоты. Если содержание карбонатов превышает предельные значения, исследования проводят с использованием в качестве растворителя бикарбоната натрия.

Для вымывания водорастворимой части добываемых металлов, а также для регулирования режима фильтрации необходимо до начала выщелачивания пропустить в направлении промачивания при загрузке пластовую воду в количеств 3-5 объёмов. Полученную в результате фильтрации пробу воды необходимо проанализировать на содержание полезных компонентов, pH, Eh,  $\text{HCO}_3^-$ .

В опытах по выщелачиванию серной кислотой пробуют несколько концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при постоянной скорости фильтрации раствора. При этом в продуктивных растворах также измеряют pH, Eh,  $[\text{Fe}^{+2}]$ ,  $[\text{Fe}^{+3}]$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ . Строят выходные кривые выщелачивания в координатах  $C = f(\text{Ж:Т})$  и  $C = f(\tau)$ . Точки для построения графика выходных кривых обычно наносят в середине интервала отбора проб, а для кривой извлечения – в конце этого интервала. Вид таких зависимостей представлен на рис.9.4.



**Рис.9.4. Концентрационные выходные кривые металла при вертикальном положении колонок и направлении фильтрации снизу (1) и сверху (2).**

Цифры у кривых – значения pH растворов на выходе из колонок

На основании полученных результатов выбирают оптимальную концентрацию серной кислоты (или бикарбоната натрия). Аналогично проводят опыты по подбору окислителя и его оптимальной концентрации.

### 9.2.3. Определение плотности и объёмной массы пород

Плотность и объёмную массу используют для определения общей массы обрабатываемых раствором реагента пород и руд, при подсчете запасов, при подсчете запасов, пористости, технологических показателей процесса выщелачивания.

Плотность пород и руд определяют главным образом пикнометрическим методом. Плотность,  $\text{г/см}^3$ , вычисляют из соотношения

$$\rho = m_s / V_s,$$

где  $m_s$  – масса твердых частиц;  $V_s$  – объем скелета грунта.

Значения плотностей и объёмных масс некоторых наиболее распространенных пород приведены в табл.9.2.

Таблица 9.2

**Плотность и объёмная масса некоторых пород**

Порода	Плотность			Объёмная масса	
	от	до	среднее	от	до
Пески	2,63	2,78	2,70	1,31	1,81
Песчаники	2,60	2,83	2,72	1,76	2,63
Алевролиты	2,53	2,83	2,68	1,66	2,30
Глины	2,35	3,0	2,68	1,30	2,45
Известняки	2,49	2,92	2,70	1,20	2,76
Доломиты	2,75	2,88	2,81	1,48	2,69

Объёмная масса  $\delta$  пород и руд определяется по формуле

$$\delta = m_s / V,$$

где  $V$  – общий объем породы (включая объем пор).

Для рыхлых песчаных пород  $\delta = 1,6 \div 2,0$ , для скальных – колеблется в более широких пределах в зависимости от трещиноватости, но во всяком случае не превышает  $\rho$ .

Объемную массу  $\delta$  пород и руд определяют следующими лабораторными методами: непосредственным измерением массы и объема (в колонках, моделях, перколяторах, а также в монолитах скальных пород строгой геометрической формы); режущего кольца (в песчано – глинистых отложениях); гидростатического взвешивания (для образцов неправильной геометрической формы).

Кроме лабораторных могут быть использованы и геофизические методы, которые для определения плотности пород в естественном залегании представляют особенно большой интерес в отношении гидрогенных месторождений, разведываемых скважинами. Так называемые гамма-гамма плотнометры (ПГГП) позволяют определять плотность пород в диапазоне  $1,2 - 5 \text{ г/см}^3$  с погрешностью не более 1 -2 %. В необсаженных скважинах плотность пород определяют методом ГГК –П с помощью интегральных каротажных радиометров на сцинтилляционных счетчиках. В качестве источников гамма - излучения используют  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$  активностью 1 -3 мг-экв радия. Опыты, проведенные на сульфидном месторождении, показали почти идеальную сходимость плотности по ГГК-П: 2,88; 2,93; 3,04; 3,34  $\text{г/см}^3$ ; то же по керну: 2,89; 2,93; 3,00; 3,22  $\text{г/см}^3$  соответственно.

Определение плотности в обсаженных скважинах проводится двухлучевым гамма-гамма методом (ДГГК-П). Достижимая точность определения  $0,05 \text{ г/см}^3$  не зависит от того, сухая скважина или заполненная водой (буровым раствором), обсажена или нет трубами. Геофизические методы определения плотности производительнее обычных лабораторных исследований, поскольку не требуют отбора монолитов и являются действительно массовыми методами.

#### 9.2.4. Определение пористости пород

Общая пористость руд и пород определяется отношением объема пор  $V_n$  к объему всей породы  $V$  в долях единицы или в процентах:

$$n = (V_n/V) \cdot 100.$$

Величину  $n, \%$ , вычисляют по плотности  $\rho$  и объемной массе  $\delta$ :

$$n = [(\rho - \delta) / \rho] \cdot 100.$$

Кроме общей пористости выделяют еще открытую, активную, и эффективную пористость. С открытой пористостью приходится иметь дело при промачивании пород и руд (например, при заполнении колонок и грунтовых лотков). Открытую пористость, %, песчано-глинистых пород определяют по соотношению

$$n = (V_v/V) \cdot 100.$$

где  $V_v$  – объем воды, необходимый для замачивания сухой породы.

Открытая пористость (при сравнении с общей) характеризует полноту заполнения пор жидкостью. Кроме того, она позволяет ориентировочно оценивать время появления продуктивных растворов после начала закисления (без учета эффекта запаздывания из-за химического взаимодействия).

Открытая пористость трещиноватых кристаллических пород определяются методом насыщения под вакуумом керосином предварительно экстрагированного высушенного образца. Использование керосина объясняется тем, что он легко проникает в поры и не вызывает набухания породы.

В этом случае открытую пористость определяют по формуле

$$n_0 = m_k - m_1 / m_k - m_{kk},$$

где  $m_1$  – масса сухого образца в воздухе, г;  $m_k$  – масса образца в воздухе, предварительно насыщенного керосином в вакуумной установке при давлении  $10^2 - 10^3 \text{ Па}$ ;  $m_{kk}$  – масса образца, насыщенного керосином, в керосине, г.

Существует также приближенный метод определения открытой пористости плотных пород в шлифах под микроскопом. Образец пропитывают бакелитовой смолой (БСП-1), под-

крашенной родамином. Изготовленный после этого шлиф помещают под микроскоп и с помощью интегрального станка подсчитывают площадь видимых в шлифе пустот, заполненных бакелитом. Отношение этого значения к общей площади шлифа породы принимают за открытую пористость.

Аналогичен способ определения общей и открытой пористости в полированных шлифах. Образец породы пропитывают канадским бальзамом, окрашенным нигрозином. Отполированную поверхность смазывают смесью вазелина с мелом, которая заполняет закрытые поры, куда не проник канадский бальзам. Шлиф просматривают под микроскопом в отраженном свете. Сообщающиеся поры, заполненные бальзамом, выглядят черными, а закрытые поры белыми (от мела). По отношению тех и других площадей к площади шлифа можно судить об общей и открытой пористости. Для повышения надежности просматривают 10 – 15 шлифов для каждой разновидности пород.

Активная пористость  $n_a$  характеризует относительный объем жидкости, участвующей в фильтрации по порам или трещинам породы. Часть воды может захватываться поверхностью глинистых частиц или удерживаться в углах пор, поэтому в гравитационном движении под действием разности напоров участвует обычно не вся вода, которая идет на промачивание породы. Активная пористость,  $n_a, \%$ , таким образом, представляет собой отношение

$$n_a = (V_d / V) \cdot 100,$$

где  $V_d$  – объем жидкости, движущейся в порах или трещинах.

Активная пористость рыхлых отложений зависит от физических свойств жидкости, поэтому в опытах по ее определению применительно к подземному выщелачиванию следует использовать пластовую воду (естественную или искусственно приготовленную того же состава). В процессе выщелачивания (особенно в начальную стадию) химический состав оборотных растворов непрерывно изменяется, поэтому активная пористость для рыхлых песчано-глинистых пород не постоянна.

Соотношение между различными видами пористости может быть представлено следующим образом:  $n \geq n_o \geq n_a$ .

В скальных породах со сверхкапиллярными трещинами, в хорошо проницаемых песках с незначительным содержанием глинистой фракции  $n \sim n_o \sim n_a$ . В глинистых породах общая пористость очень высокая: 0,35-0,45, а активная практически равна нулю; в песчаных  $n_o = 0,25-0,35$ , а  $n_a$  в зависимости от содержания глинистого материала колеблется от 0,1 до 0,3.

Определить  $n_a$  можно с помощью индикатора, не сорбируемого глинистой фракцией и не изменяющего проницаемость породы. Обычные красители или NaCl (ион  $Na^+$  вызывает набухание глинистых частиц) имеют ограниченное применение в песчано-глинистых отложениях, особенно в лабораторных условиях. Поэтому чаще всего для определения  $n_a$  в рыхлых породах применяют сульфат серной кислоты, вводимый в пласт в начале процесса выщелачивания. Отмечая время  $\tau$  прохождения сульфат-иона через колонку с породой определенной длины  $l$  или через участок между скважинами, можно получить предварительное представление о действительной скорости фильтрации  $v_d$  жидкости в порах пород и руд:

$$v_d = l/\tau,$$

тогда значение  $n_a$  может быть найдено из соотношения

$$n_a = v / v_d,$$

где  $v$  – скорость фильтрации без учета пористости, определяемая как частное от деления дебита (расхода) потока на площадь его поперечного сечения или по формуле Дарси.

Активная пористость и коэффициент фильтрации пород – показатели проницаемости среды. Характер их изменения при взаимодействии с расходом реагента аналогичен, поскольку вызван одними причинами. Поэтому о колебаниях в процессе подземного выщелачивания можно судить по изменению коэффициента фильтрации.

Величину  $n_a$  при подземном выщелачивании можно использовать для ориентировочного определения скорости распространения или времени появления в заданной точке растворов, содержащих кислоту и извлекаемый металл. Однако из-за эффекта запаздывания фронта закисления от общего потока жидкости (в результате расхода реагента на химическое

взаимодействие с минералами пород) гораздо больший практический интерес представляет эффективная пористость  $n_e$  и скорость продвижения фронта продуктивных растворов  $v_{во}$ . Значение  $v_{во}$  легко определяется при опытном выщелачивании на колонках или на полигонах в натуральных условиях.

### 9.3. Основные термины и понятия

Метод ПВ, базирующийся на таких науках как геология, гидрогеология, геотехнология, технология, геофизика, геохимия и пр., использует большое количество положений, понятий и терминов, которые регламентируются многочисленной справочной литературой и соответствующими ГОСТами.

Вместе с тем разработка и внедрение этого метода вызвали необходимость введения ряда новых понятий и терминов, а также уточнения уже известных определений, без однозначной трактовки которых; не могут быть оценены и поняты основные положения метода ПВ.

Учитывая указанное обстоятельство, ниже приводится перечень и раскрывается содержание ряда основных понятий и терминов, используемых при оценке отдельных стадий геотехнологического процесса - от разведки месторождений до передела продуктивных растворов в цехах переработки.

При производстве поисковых, геологоразведочных, эксплуатационно-разведочных, лабораторных и натуральных опытных работ на гидрогенных инфильтрационных пластовых месторождениях, предназначенных для отработки методом ПВ, должны быть изучены основные геологические, гидрогеологические, физические и технологические параметры.

К **геологическим параметрам** месторождения относятся: данные, характеризующие геологическое строение площади месторождения, морфологию рудных залежей, их размеры, пространственное положение, содержание в них основного и попутных компонентов, закономерности их распределения, литологический и минеральный состав руд и вмещающих пород, взаимоотношения рудных и нерудных частей разреза месторождения, а также относительное количество запасов металла, приходящееся на различные сорта руд, и др.

К **гидрогеологическим параметрам** месторождения относятся данные о проницаемости руд и вмещающих пород, водно-физические свойства, положение статического уровня подземных вод, количестве водоносных горизонтов, их распространенность и характер связей друг с другом, положение областей питания и разгрузки подземных вод, химический состав вод, температура и др.

К **физическим свойствам** горных пород слагающих месторождение, относятся: удельный вес и объёмный вес пород, общая и особенно эффективная пористость, трещиноватость, сжимаемость, крепость, удельное электрическое сопротивление, гранулометрический состав руд и вмещающих пород и др.

**Технологические особенности** руд и растворов являются, одними из наиболее важных параметров, к которым относятся данные об основных компонентах рабочих растворов (растворитель, окислитель, комплексообразователь, поверхностно-активные вещества), и их концентрациях, максимально допустимые концентрации отдельных компонентов и их сумма в оборотном растворе, режимы выщелачивания, реагентоёмкость руд и вмещающих пород и др.

Среди этой группы находятся данные, получение которых необходимо для обоснования метода ПВ, в связи с чем они называются **«основными геотехнологическими исходными данными»**.

К ним относятся:

- закономерности изменения концентрации металла в растворе и степени его извлечения в зависимости от скорости и длины пути фильтрации выщелачивающих растворов для различных типов руд;

- закономерность изменения удельного расхода реагентов выщелачивающего раствора на различных стадиях обработки;

- закономерность изменения в процессе выщелачивания основных гидрогеологических параметров (коэффициентов фильтрации, проводимости, эффективной пористости) продуктивного горизонта в целом и для основных типов руд и вмещающих пород;

-фильтрационные свойства руд и вмещающих их пород и т.д.

При освоении: гидрогенных месторождении достоверность этих данных должна быть подтверждена лабораторными, опытными и опытно-промышленными работами:

- для стадии ТЭДа - полевыми исследованиями основных закономерностей выщелачивания на представительных участках месторождения во время проведения предварительной разведки;

для стадии ТЭО- опытной обработкой на представительных участках месторождения нескольких ячеек (или блоков) эксплуатационной сети скважин, определенной при составлении ТЭДа (проводится на стадии детальной разведки геологоразведочным предприятием до предъявления технического задания на проектирование).

### 9.3.1. Геологические понятия и термины

**Балансовые запасы** - запасы удовлетворяющие кондициям, установленным для подсчета запасов в недрах, использование которых в народном хозяйстве при существующем уровне техники экономически целесообразно.

**Забалансовые запасы** - запасы, удовлетворяющие бортовому содержанию, принятому для оконтуривания балансовых запасов в разрезе рудовмещающего горизонта, но ниже бортового метропроцента для оконтуривания запасов в блоке, а также запасы, удовлетворяющие кондициям для оконтуривания балансовых запасов в плане, но характеризующиеся приуроченностью металла к глинистым прослоям или заглинизированным пескам с коэффициентами фильтрации ниже 0,5 м/сутки.

Кондиции для гидрогенных пластовых месторождений, обрабатываемых методом ПВ, включают:

-**бортное содержание и минимальная мощность** для оконтуривания рудных залежей в разрезе и плане рудовмещающего горизонта;

-**бортной метропроцент** для оконтуривания рудных залежей в плане;

-**максимальную мощность** прослоев пустых пород, включаемую в контур балансовых запасов;

-**минимальный коэффициент фильтраций руды**, по необходимости, ряд других показателей (глубины залегания рудных залежей, наличие вредных примесей в рудах и др.);

-**линейный коэффициент рудоносности** ( $m/M_{\text{Э}}$ ) – отношение мощности рудной залежи к эффективной мощности рудовмещающего горизонта (доли единицы);

-**площадная продуктивность рудной залежи** ( $P_C = P/C$ ) - количество металла, приходящегося на 1 м<sup>2</sup> рудной залежи (кг/м<sup>2</sup>);

-**объемная продуктивность** рудоносного горизонта ( $P/V = P_D$ ) количество металла, приходящегося на 1 м<sup>3</sup> рудовмещающего горизонта (кг/м<sup>3</sup>);

-**приведённое содержание** металла в рудовмещающем горизонте ( $m_c/M_{\text{Э}}$ ) – отношение метропроцента к эффективной мощности горизонта, %;

-**промышленные запасы** - часть балансовых запасов, принятая к отработке;

-**проектные потери** - часть балансовых запасов металла, предусмотренная техническими проектами к безвозвратному оставлению в недрах при отработке месторождения или его части методом ПВ;

-**потери нормативные** - рассчитанные потери полезного ископаемого для приемлемой системы разработки;

-**потери плановые** - потери металла, установленные при планировании добычи на определенный срок;

**-потери эксплуатационные** - часть балансовых запасов металла, оставленная в недрах и зависящая от применяемой системы разработки, а также неправильного ведения добычных работ;

**-погашенные балансовые запасы** - запасы в пределах рудной залежи, участка или блока с законченной обработкой (как добытые, так и оставленные в недрах) погашенными запасами при методе ПВ считаются добытый металл плюс плановые потери;

Процесс подготовки запасов к добыче включает 3 основных этапа:

**1. Разбуривание блока** технологическими и наблюдательными скважинами; обвязку скважин поверхностными и подземными коммуникациями (ЛЭП, автодороги, воздухопроводы, растворопроводы, кислотопроводы, установки локального закисления, раствороподъемные установки, контрольно-измерительная аппаратура и др.);

**2. Закисление блока** с целью создания в рудовмещающем горизонте избыточной кислотности, обеспечивающей процесс выщелачивания металла.

**3. Обвязка** скважин поверхностными и подземными коммуникациями.

По степени подготовленности к добыче запасы подразделяются на:

**-вскрытые** - часть промышленных запасов в эксплуатационных блоках, разбуренная технологическими скважинами;

**-подготовленные** - часть запасов из числа вскрытых, в пределах которых выполнены все объемы подготовительных работ, предусмотренные проектом обработки (бурение технологических, наблюдательных и других скважин; обвязка скважин поверхностными и подземными коммуникациями; закисление блока);

**-готовые к добыче** - часть запасов из числа подготовленных, из которых начата добыча металла.

**Добыча и извлечение.** К добыче следует относить металл, извлеченный в продуктивные растворы из недр. Извлечение - количество металла в конечном или промежуточном продуктах технологических работ.

**Степень извлечения металла из недр (E)** - отношение веса добытого металла к его запасам в недрах месторождения, рудного тела, участка или блока. Это понятие – важнейший критерий оценки эффективности любого способа обработки рудных месторождений, в том числе и метода ПВ.

**Относительная скорость извлечения металла (E/τ)** – извлечение металла, из недр в единицу времени (%/месяц, квартал, год).

**Глубина залегания** рудовмещающего горизонта. Различают: малые глубины - до 100 м, средние - 100-200 м, большие - 200-400м и весьма большие глубины - более 400м.

### 9.3.2. Гидрогеологические понятия, термины и формулы расчета гидрогеологических параметров

**Продуктивный (рудовмещающий) горизонт** - водоносный горизонт или часть его (подгоризонт, пласт), в котором локализованы рудные залежи.

**Водоупор** – пространственно выдержанная непроницаемая часть пород разреза месторождения, ограничивающая водоносный горизонт или разделяющая его на подгоризонты и пропластки.

**Общая мощность** продуктивного горизонта - мощность рудовмещающего горизонта ограниченная водоупорами (M).

**Активная мощность** продуктивного горизонта - часть общей мощности, активная в фильтрационном отношении, т.е. не включающая непроницаемые пропластки (M<sub>а</sub>).

**Эффективная или оптимальная мощность** - часть общей или активной мощности продуктивного горизонта, охваченная потоком технологических растворов, величина которой является оптимальной при данных природных условиях залегания рудной залежи и принятых проектом параметрах ведения процесса ПВ.

**Фактическая выщелачиваемая мощность** - фактическая мощность продуктивного горизонта, охваченная потоком технологических растворов, устанавливаемая более или менее точно только в пределах определенного периода работы в местах бурения контрольных или наблюдательных скважин (Мф).

**Выщелачиваемая площадь** - площадь проекции распространения выщелачивающих растворов (S).

**Выщелачиваемый объем** - величина, равная произведению выщелачиваемой площади на среднюю величину эффективной мощности (V).

**Фильтрация** - движение жидкости в пористой среде под действием гравитации или градиента напора.

**Коэффициент фильтрации** - показатель проницаемости, зависящий как от свойств фильтрующей среды, так и фильтрующейся жидкости ( $K_{\phi}$ ).

**Проводимость пласта** - произведение коэффициента фильтрации на мощность водоносного горизонта ( $K_{\phi m}$ ).

**Миграция** – массоперенос жидкости и растворённых в ней компонентов под действием градиента концентраций.

**Кольматация** – процесс снижения фильтрационных свойств фильтров технологических скважин и прифильтровых зон рудовмещающего горизонта за счет осаждения веществ, растворённых в рабочих растворах, или механического перемещения частиц рудовмещающего горизонта, а также газовыделений. Известны следующие формы кольматации:

-химическая, связанная с образованием в порах химических осадков;

-газовая, обусловлена образованием углекислого газа и сероводорода в рудовмещающем горизонте в результате взаимодействия кислоты с карбонатными составляющими пород;

-ионообменная, связанная с изменением размера пор в присутствии органического вещества и глинистых минералов в проницаемых породах под действием изменения pH и минерализации фильтрующихся растворов;

-механическая, вызванная закупоркой поровых каналов пород механическими взвешками и частицам, содержащимися в фильтрующихся растворах.

**Анизотропными** в фильтрационном отношении называются породы, коэффициенты фильтрации которых в направлении напластования ( $K_{\phi x}$ ) и вкрест ( $K_{\phi z}$ ) различны. Отношение  $K_{\phi x}/K_{\phi z}$  принято называть коэффициентом фильтрационной анизотропии.

**Расход фильтрационного потока (Q).**

Различают:

-**общий расход** фильтрационного потока между закачными и откачными скважинами, который измеряется объемом жидкости, фильтрующейся в любом полном поперечном сечении возбужденного скважинами горизонта в единицу времени. Состав фильтрационного потока определяется балансом объемов закачных и откачных растворов, при нарушении баланса неизбежны, либо потери закачных технологических растворов (в случае превышения расхода закачки над расходом откачки – положительный дебаланс), либо разубоживание откачных технологических растворов пластовыми водами (в случае превышения расхода откачки над расходом закачки – отрицательный дебаланс);

- **эффективный расход** фильтрационного потока технологических растворов, измеряется их объёмом, фильтрующимся в единицу времени через поперечное сечение рудной залежи. Его изменения от сечения к сечению обуславливается морфологией рудной залежи.

**Коэффициент эффективности** фильтрационного потока - отношение эффективного расхода к общему расходу потока;

**Средняя скорость фильтрации ( $V_{cp}$ )** потока пластовой воды или технологического раствора - отношение расхода потока (Q) к площади его поперечного сечения (W) области фильтрации;

**Средняя действительная скорость движения** ( $U$ ) пластовой воды или раствора - отношение расхода потока ( $Q$ ) к суммарной площади поперечного сечения активных пор ( $W_{\text{пг}}$ ).

**Критическая скорость** фильтрации - скорость, при которой нарушается связность между частицами фильтрующей среды и начинается перемещение их в направлении фильтрации.

Структура фильтрационного потока растворов и пластовых вод определяется распределением напоров и скоростей в пространстве, которое в свою очередь зависит от системы отработки. В расчетах, связанных с изучением структуры фильтрационных потоков, используются следующие схемы фильтрации:

-одномерная (линейная) фильтрация, при которой напоры, их градиенты и скорости зависят от одной координаты "x";

-двухмерная (плоская) фильтрация, при которой указанные параметры зависят от двух координат: в плане (плановая фильтрация) или в разрезе (профильная фильтрация); фильтрация, при которой фильтрационные потоки остаются неизменными в любом радиальном сечении, называется асимметричной (плоскорадиальной);

-трехмерными (пространственными) являются потоки, параметры которых изменяются во всех направлениях.

Режимы фильтрационного, потока растворов и пластовых вод определяются изменчивостью напоров, их градиентов и скоростей во времени. В связи с этим различают:

- установившийся режим фильтрации (стационарная фильтрация), при котором напоры и векторы скоростей в каждой точке пространства остаются постоянными во времени;

- неустановившийся режим фильтрации (нестационарная фильтрация), при котором указанные параметры в каждой точке изменяются во времени;

- квазистационарный режим фильтрации, при котором кривые депрессии во времени перемещаются параллельно самим себе.

**Фронт технологического раствора** - пространственное положение в определенный момент времени одновременно поданной в закачную скважину (или в закачные скважины) порции технологического раствора.

**Дебит скважины**( $Q$ ) - количество воды, выдаваемое скважиной в единицу времени в  $\text{м}^3/\text{час}$ , л/сек.

$$Q = 2.73 * K_{\phi} * M * S / (\lg R - \lg r)$$

где:  $K_{\phi}$  - коэффициент фильтрации;

$M$  - мощность горизонта;

$S$  - понижение ( $H_d - H_c$ );

$R$  - радиус влияния скважины при отборе воды;

$r$  - радиус скважины.

**Понижение** - снижение уровня воды в скважине при отборе воды

$$S = (H_d - H_c),$$

где:  $H_d$  - динамический уровень, м;

$H_c$  - статический уровень, м.

**Удельный дебит** - количество воды, выдаваемое скважиной при понижении на один

м

$$q = Q/S.$$

**Производительность насоса** - количество воды откачиваемое насосом в единицу времени. (Дебит скважины должен быть больше или равен производительности насоса).

**Взаимодействие откачных скважин** - увеличение срезок уровня (увеличение глубины положения динамического уровня) в каждой скважине при работе ряда скважин. При взаимодействии ряда скважин срезки уровня от влияния суммируются. По этой причине дебит скважин при освоении выше, чем при эксплуатации:

$$Q = q(S-t),$$

где:  $t$  - это снижение уровня от работы соседней скважины.

### 9.3.3. Геофизические понятия и термины

**Геофизические исследования в скважинах (ГИС)** - исследования в скважинах с целью изучения геологического разреза, выделения рудных интервалов, определение количественных и качественных параметров руд, литологическое расчленение разрезов, контроля целостности обсадных колонн, определение положения фильтров, контроль качества сооружённых скважин, контроль за путями движения рабочих растворов, определение извлечения металла и пр.

**Контроль технического состояния скважин** - исследования в скважинах с использованием геофизических методов, которые позволяют определять целостность обсадной колонны, работоспособность фильтров, гидроизоляцию рудовмещающего горизонта и т.д.

**Токовый каротаж (ТК)** - электрический каротаж, с помощью которого оценивается нарушение целостности неметаллической обсадной колонны.

**Индукционный каротаж (ИК)** - электромагнитный каротаж, с помощью которого проводится измерение кажущейся удельной электропроводности. Этот вид каротажа используется, для контроля за распространением кислых растворов в прискважинном пространстве.

**Нейтронный каротаж (НК)** – радиоактивный каротаж, основанный на измерении характеристик нейтронного излучения. Применяется для прямых определений металла.

**Нейтрон-нейтронный каротаж (ННК)** – радиоактивный каротаж, основанный на измерении характеристик нейтронного излучения в горных породах при облучении их внешним источником нейтроном. Этот вид каротажа может использоваться совместно с НК (для количественной интерпретации), либо самостоятельно с целью изучения влажности горных пород, рассеаемых скважиной, а также решения ряда других задач.

**Термометрия** - измерение температуры по стволу скважины. Проводится для оценки высоты подъема цемента при гидроизоляции пласта и фиксации термохимических реакций растворов с веществом породы, окружающей скважину.

**Расходометрия** - измерение скорости перемещения жидкости по скважине, проводится для количественной оценки утечек (притока) жидкости в местах нарушения обсадной колонны, а также оценки работы фильтровой части обсадной колонны.

**Опорная скважина** - скважина, пробуренная на участке работ, в которой по всему стволу взят керн с выходом не менее 75% и проводится весь комплекс геофизических исследований, осуществляемый на участке работ. Каротажные кривые, получаемые в опорной скважине, являются основой для интерпретации каротажных диаграмм в рабочих скважинах.

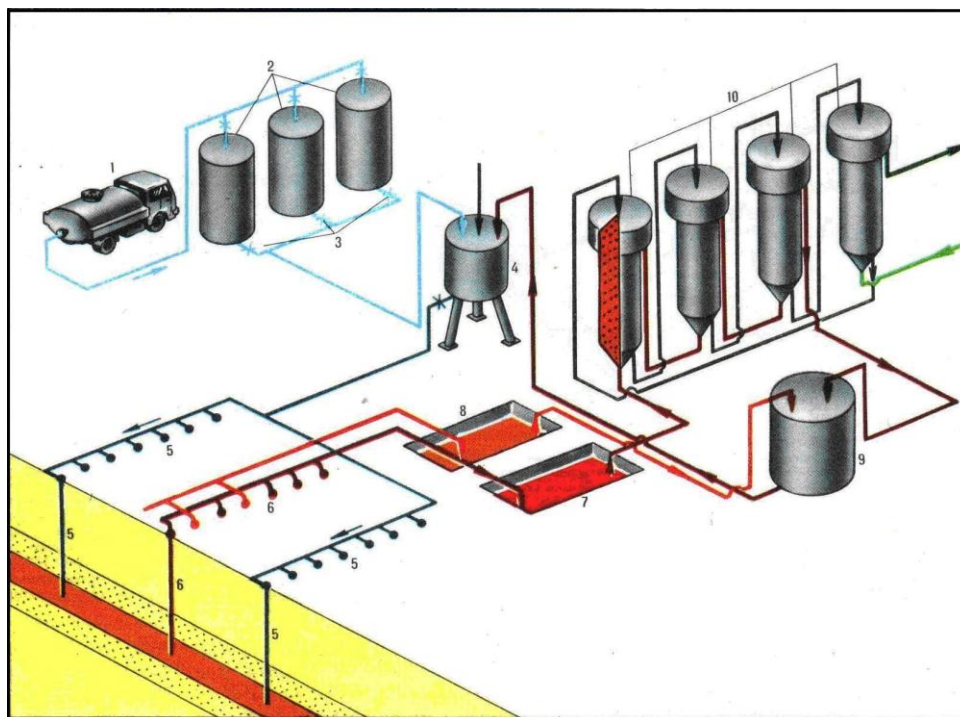
**Скважина модельная** - искусственно сооруженная скважина, в которой имитированы рудные тела (либо пласты горных пород с различным удельным электрическим сопротивлением), на которой производится эталонирование геофизической аппаратуры.

**Поправка за оттеснение радона** - поправка, вводимая в результате гамма-каротажа, проводимого непосредственно после бурения, учитывающая оттеснение от скважины фильтратом бурового раствора радоновых вод, которое приводит к занижению регистрируемой активности.

**Комплекс геофизических методов** - рациональная совокупность геофизических методов, объединенных общностью целевого назначения. Рациональность комплекса определяется возможностью получения максимальной достоверности решения той или иной задачи при минимальных затратах времени и средств.

### 9.3.4. Понятия и термины, относящиеся к эксплуатационным работам

Исходя из особенностей добычи металла методом ПВ, в составе эксплуатационного предприятия выделяются два крупных производственных комплекса, характеризующихся своим законченным технологическим циклом - **добычной и перерабатывающий** (рис. 9.5).



**Рис.9.5. Принципиальная схема цепи аппаратов на участке подземного выщелачивания:**

1 – автоцистерна с серной кислотой; 2 – хранилище концентрированной серной кислоты; 3 – запорные задвижки; 4 – смесительный узел для приготовления выщелачивающего раствора; 5 – закачные скважины; 6 – откачные скважины; 7 – отстойник для продуктивных растворов; 8 – отстойник для маточников сорбции; 9 – буферная ёмкость; 10 – технологическая (сорбционно – десорбционная) установка по переработке продуктивного раствора

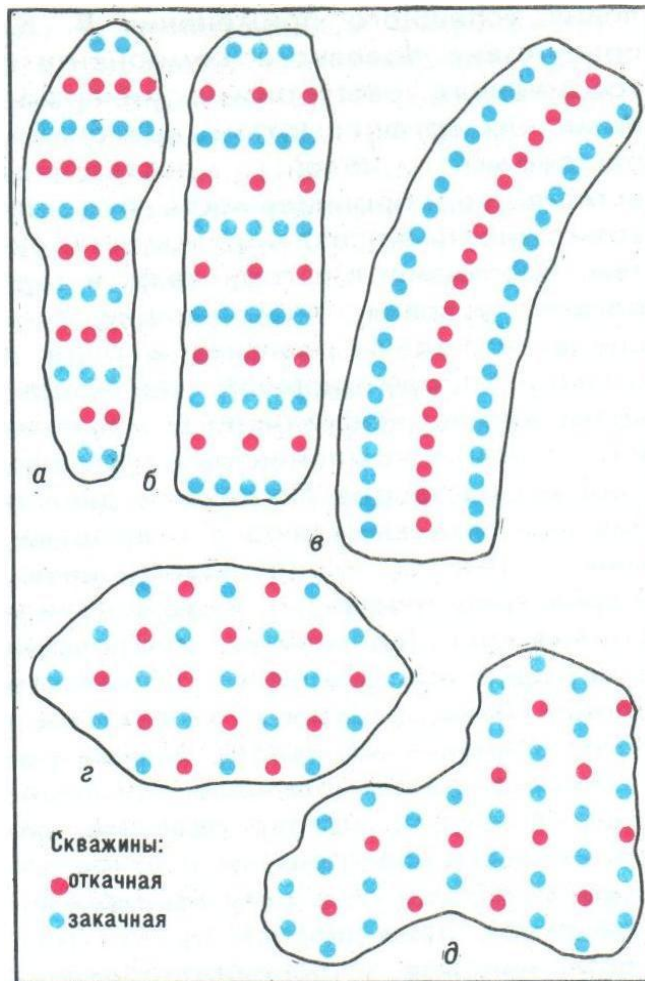
**Добычной комплекс** (геотехнологический) объединяет технические средства, сооружения и технологические процессы, связанные с добычей ураноносных продуктивных растворов из недр. Он включает в себя:

- эксплуатационные поля, участки, ячейки;
- технологические, наблюдательные и контрольные скважины;
- внутренние технологические трубопроводы, насосные станции, отстойники и смесители;
- средства раствороподъема;
- аппаратуру контроля и автоматизации процессов;
- реагентное хозяйство;
- внешние коммуникации.

**Перерабатывающий комплекс** объединяет технические средства, сооружения и технологические процессы, связанные с переработкой продуктивных растворов до получения из них конечных для данного предприятия товарных продуктов. Этот комплекс включает:

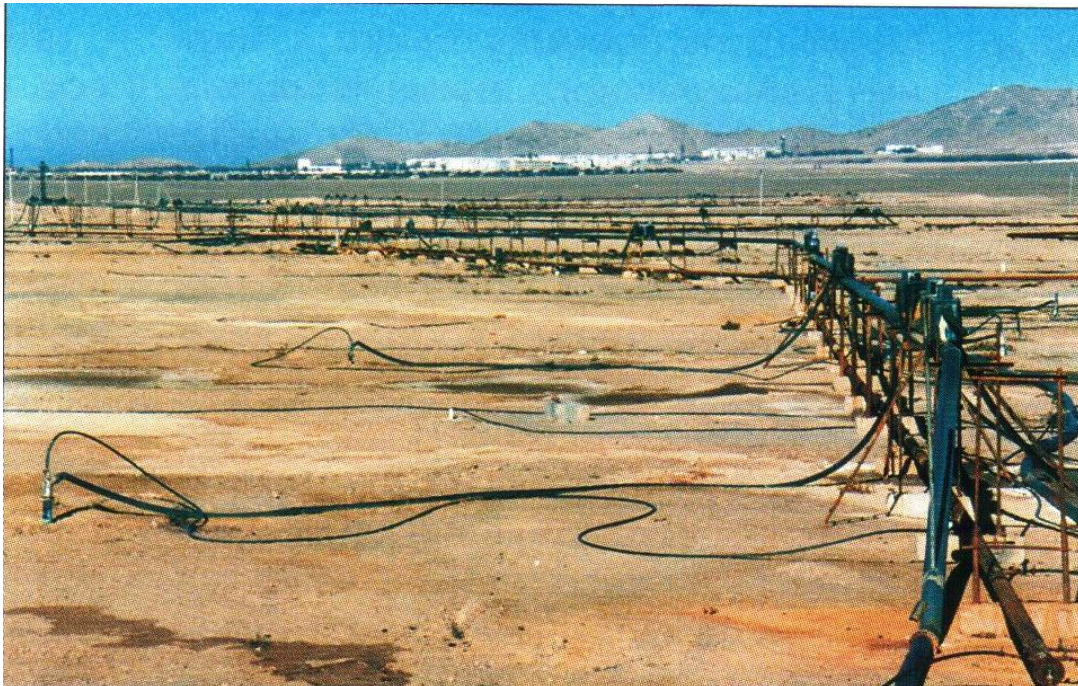
- технологическую (сорбционно-десорбционную) установку;
- компрессорную станцию;
- реагентное хозяйство;
- службу КИП и А;
- внутренние энергетические сети, дороги.

Системой разработки гидрогенных месторождений методом ПВ может быть названа совокупность скважин различного назначения и порядок их бурения, обвязки и эксплуатации, увязанный во времени и пространстве с управляемым химико-технологическим процессом перевода металла из руды в раствор (рис.9.6 и рис.9.7).



**Рис.9.6. Скважинная система подземного выщелачивания:**

а – чередующиеся ряды равнодебитных откачных и закачных скважин; б – чередующиеся ряды разнодебитных откачных и закачных скважин; в – трёхрядная система разнодебитных откачных и закачных скважин; г- ячеистая квадратная система разнодебитных откачных и закачных скважин; д – ячеистая гексагональная система закачных скважин с откачной скважиной в центре каждой ячейки.



**Рис.9.7. Полигон подземного выщелачивания**

Основными учётными единицами в структуре скважинных систем обработки гидрогенных урановых месторождений методом ПВ являются: элементарная ячейка, эксплуатационный блок и эксплуатационный участок.

**Элементарной ячейкой** принято называть часть продуктивного горизонта, запасы которого обрабатываются одной откачной скважиной.

**Эксплуатационным блоком** называют часть продуктивного горизонта, включающую группу смежных элементарных ячеек, одновременно вводимых в эксплуатацию и обрабатываемых в едином геотехнологическом режиме. Количество объединяющихся в блок элементарных ячеек определяется, исходя из запроектированных сроков подготовки и обработки запасов. Конфигурация эксплуатационного блока обуславливается морфологией рудной залежи в плане и принятой схемой расположения скважин.

**Эксплуатационным участком** является группа эксплуатационных блоков, имеющая самостоятельные системы коммуникаций, контроля и управления геотехнологическими режимами процесса ПВ. Размеры участка (количество объединенных эксплуатационных блоков) определяются морфологическими, геохимическими, тектоническими особенностями рудной залежи (или её части), а также запасами металла примерно в размере годовой добычи предприятия. В практике проектирования крупных предприятий ПВ принято объединять ряд эксплуатационных участков в **эксплуатационные поля**, которые привязываются обычно к единой технологической установке (сорбционно-десорбционному комплексу).

**Подготовка запасов к добыче** - бурение и освоение скважин, обвязка их технологическими коммуникациями, оснащение контрольно-измерительной аппаратурой и закисление.

**Ведение геотехнологического процесса в недрах** - транспортирование к рудным телам рабочих растворов, технологическая подготовка руд к выщелачиванию урана, формирование продуктивных растворов, транспортировка их к откачным скважинам и подъем на поверхность, ликвидация отработанных блоков, т.е. восстановление первоначального состояния рудовмещающего горизонта в пределах блока.

Геотехнологический этап обработки запасов методом ПВ, исходя из нынешнего уровня представлений о физико-химических условиях процесса, а также с учетом технико-экономических особенностей его осуществления, принято делить на 3 стадии:

-закисление руд и рудовмещающих пород, т.е. создание в рудовмещающем водоносном горизонте избыточной кислотности, обеспечивающей процесс выщелачивания металла из руд;

-активное выщелачивание урана, т.е. собственно формирование и извлечение из блока кондиционных продуктивных растворов;

-доработка ("отмывка"), т.е. по существу вытеснение остаточных (после прекращения активной стадии выщелачивания) урансодержащих кондиционных растворов пластовыми водами или бедными (маточными) растворами.

Принятое деление в значительной мере условно, поскольку практически в различных зонах одного и того же блока одновременно протекают все три стадии.

Технологические растворы - любые естественные воды с введенными в их состав реагентами и продуктами их взаимодействия с окружающей средой, используемые при гидрометаллургической переработке руд.

При обработке месторождений методом ПВ растворы, подготавливаемые к контакту с горной массой, содержащие необходимые для извлечения полезного компонента реагенты и подаваемые в нагнетательные скважины, называются **закачными** или **рабочими**. Растворы поступающие в откачные скважины и выводимые тем или иным способом на дневную поверхность называют **откачными**.

Откачные растворы, содержащие полезный компонент в концентрации, достаточной для дальнейшей переработки, именуется **продуктивными**.

Растворы, не содержащие нужных концентраций металла, после доукрепления реагентом используются для повторной закачки в недра, их называют **возвратными** или **непродуктивными**.

Продуктивные растворы, из которых тем или иным способом (химическое осаждение, сорбция, экстракция и т.д.) выделены ценные компоненты, называются **маточными**. Если непродуктивные откачные растворы или маточники не подлежат повторной закачке в недра и могут быть, после соответствующего облагораживания, выведены в естественные водостоки или в водные бассейны, то их именуют **сбросными**.

К качеству каждого типа технологических растворов предъявляются особые требования, определяемые спецификой объекта работ и принятой технологической схемой.

**Минерализованность** жидкости - суммарный вес и состав растворенных, веществ в единице объема жидкости.

**Концентрация** минеральных веществ в растворах - вес одного, нескольких или всех компонентов, находящихся в единице объема раствора.

**Состав технологического раствора** - перечень находящихся в жидкости компонентов и определение их количественных соотношений.

**Соотношение "Ж" к "Т"** - числовое определение веса технологических растворов (Ж - жидкого), приходящегося на единицу веса прорабатываемой рудной массы (Т - твердого). Соотношение Ж:Т величина отвлеченная - безразмерная, однако, сами сопоставляемые величины иногда выражаются не в весовых, а в объёмных значениях.

Соотношение Ж:Т может быть отнесено к полному циклу работ или к любому избранному этапу технологического процесса.

**Интенсивность подачи кислоты** в недра оценивают:

- в расчете на 1 т прорабатываемой горнорудной массы в единицу времени, кг/ (на 1 т в час, сутки, месяц, квартал и т.д.);

- в расчете на 1 м<sup>2</sup> площади залежи в единицу времени, кг/ (на 1 м<sup>2</sup> в час, сутки, месяц, квартал и т.д.);

- в расчете на добычу 1 кг запасов в единицу времени, кг/ (на 1 кг в час, сутки, месяц, квартал и т.д.);

Интенсивность откачки растворов оценивают:

- на 1 т горнорудной массы в единицу времени, м<sup>3</sup>/ 1 т в час, сутки, месяц, квартал и т.д. - с 1 м<sup>2</sup> залежи в единицу времени, м<sup>3</sup>/1 м<sup>2</sup> в час, сутки, месяц, квартал и т.д.

### 9.3.5. Понятия и термины, относящиеся к буровым работам

По своему назначению, составу и объему выполняемых функций буровые скважины, используемые при отработке месторождений методом ПВ, принято подразделять на технологические, наблюдательные, контрольные, разведочные.

Технологические скважины подразделяются на откачные (разгрузочные) и закачные (нагнетательные):

-**откачные скважины** - предназначены для откачки растворов из водоносного горизонта. Они в свою очередь подразделяются на: **самоизливающиеся** – с пьезометрическим уровнем вод водоносного горизонта, превышающем уровень дневной поверхности, и **эрлифтные** или **насосные**, с принудительной откачкой раствора при пьезометрическом уровне вод водоносного горизонта ниже уровня дневной поверхности;

-**закачные скважины** - предназначены для нагнетания в водоносный горизонт растворов свободным наливом, т.е. напором столба раствора от пьезометрического уровня водоносного горизонта до уровня нагнетания и принудительно, т.е. напором создаваемым насосными агрегатами;

-**наблюдательные скважины** предназначаются для наблюдений и контроля за условиями формирования продуцирующих растворов в пределах эксплуатационных блоков или участков, гидродинамическим состоянием рудовмещающего горизонта, растеканием техно-

логических растворов за пределы эксплуатационных участков и их возможным перетеканием в надрудный и подрудный горизонты;

**-контрольные скважины** бурятся на отработанных участках с целью контроля за полнотой извлечением полезного компонента из недр, а также для решения других задач (исследование техногенных изменений рудовмещающих пород, контроль за возможным загрязнением окружающей среды и т.п.);

**-разведочные скважины** бурятся на всех стадиях геологоразведочных работ - от поисковых до эксплуатационно-разведочных, с целью подсчета запасов полезных компонентов, изучения морфологии и вещественного состава руд и пород слагающих месторождение;

**-эксплуатационно-разведочные скважины** бурятся для уточнения контуров рудных залежей, а также для доизучения геотехнологических параметров руд и рудовмещающих отложений (их вещественного состава, фильтрационных свойств и др.);

**-гидроизоляция** - изоляция эксплуатируемого водоносного горизонта от смежных в разрезе;

**-гидроизолирующая смесь** - двух- (цемент-вода) или многокомпонентная водоупорная и кислотоупорная вяжущая смесь, применяемая для гидроизоляции отработываемого горизонта;

**-изолирующая манжета** - уплотнительное устройство, включаемое в компоновку обсадной колонны (фильтровой колонны) для разобщения затрубного пространства скважины;

**-утяжелитель** - подвесной (к придонной части отстойника обсадной колонны) или накладной (на наружную поверхность обсадных труб) груз, применяемый для облегчения доставки в скважину обсадной колонны;

**-герметик** - консистентный кислотоупорный смачивающий материал соединений обсадных труб, т.е. смазка (обладающая адгезией с материалом соединений обсадных труб), предназначенная для герметизации соединений и предотвращения самопроизвольного развинчивания;

**-режим работы скважины** - порядок использования скважины, определенный установленной программой её работы;

**-дебит скважины** - объем раствора, откачиваемого, из скважины в единицу времени;

**-приемистость скважины** - предельный объем жидкости, закачиваемый в скважину в единицу времени при определенном избыточном давлении.

#### **9.4. Основные виды и методы работ добычного комплекса**

##### **9.4.1. Геологические работы**

Геологическая служба на действующих и строящихся предприятиях ПВ организуется для их всестороннего геологического обслуживания с целью обеспечения технически правильной и экономически рентабельной эксплуатации месторождений, а также для разработки мероприятий по обеспечению добычи металла и сокращению его потерь в недрах.

В соответствии с этим в обязанности геологической службы на предприятиях ПВ входит:

-подсчет и движение балансовых запасов по степени подготовленности;

-доразведка месторождений с целью перевода запасов в высшие промышленные категории и выявления новых рудных тел, увеличивающих сырьевую базу предприятия;

-контроль за полнотой использования недр;

-продолжение изучения эксплуатируемого месторождения на основе обобщения и анализа материалов его разведки и эксплуатации с целью правильного направления геологоразведочных и эксплуатационно-разведочных работ;

-эксплуатационная разведка с целью уточнения морфологии рудных тел, условий их залегания, гидрогеологических, радиологических и других особенностей для правильного направления горно-подготовительных работ и выбора оптимальных условий добычи металла;

- документация и опробование, составление сводной отчетности;

-контроль за расходованием средств, выделенных на геологоразведочные работы;  
-геологическое обоснование и участие в проектировании горноэксплуатационных работ;

-организация НИР и ОКР по вопросам геологии, гидрогеологии, геотехнологии, геофизики, бурения и сооружения скважин;  
-охрана недр и окружающей среды.

**Геологическая документация.** Основным объектом геологической документации на месторождениях, обрабатываемых методом ПВ, является буровая скважина, документация буровых скважин осуществляется по керну, выход которого должен составлять не менее 75% по рудной зоне. В состав работ по документации керна входит его описание, фиксация места взятия керновых проб, монолитов и образцов, а также гамма-промер керна.

Геологическая документация разделяется на первичную и сводную.

**К первичной** документации относятся: полевая книжка геолога, журнал опробования керна скважин и паспорт скважины.

Полевая книжка геолога является основным первичным документом, в котором фиксируются:

-описание и зарисовка керна с указанием места отбора и номеров керновых проб, монолитов, образцов и результатов гамма-промера керна;  
-откорректированный по результатам гамма-каротажа интервал отбора керновых проб.

Полевая книжка по мере её ведения должна систематически проверяться старшим геологом. Вносимые в полевую книжку данные используются для составления паспорта скважины. После заполнения полевая книжка подлежит сдаче в архив на постоянное хранение.

Журнал опробования керна скважин является документом, в который заносятся все данные по привязке керновых проб, длине опробованных интервалов, краткой характеристике материала проб, данные по их обработке и результаты анализов.

Паспорт скважины является основным первичным документом который составляется с использованием всех данных, зафиксированных в полевой книжке, журнале опробования, а также данных по всем видам каротажа скважины. Паспорт скважины служит основой для построения геологических разрезов и подсчета запасов. По всем скважинам паспорт составляется для надрудной части разреза в масштабе 1:500, для интервала рудовмещающего горизонта (с частичным прихватом подстилающего и перекрывающего горизонтов) в масштабе 1:50.

В паспорте скважины фиксируются:

-литологические разрезы по данным полевой документации керна, сводный разрез, построенный с учетом геофизических исследований;

-элементы конструкции скважины;

-результаты (кривые) всех видов каротажа, произведенных в открытом (необсаженном) стволе, а также, в случае контроля затрубной гидроизоляции кривая термометрии (график нейтронного каротажа и др.);

- количественная интерпретация гамма-каротажа;

- интервалы взятия и номера керновых проб, места отбора образцов и монолитов, результаты радиометрических и химических анализов керновых проб;

-результаты инклинометрии в виде таблицы.

Кроме составления первичной документации, геологической службой предприятия совместно с привлечёнными организациями систематически осуществляется изучение минералогии, химического состава и физических свойств руд и пород продуктивных горизонтов месторождения.

**Сводная** геологическая документация составляется на основании первичной и служит основой для целенаправленного проведения геологоразведочных, эксплуатационно-

разведочных, эксплуатационных работ, подсчета запасов и различных видов проектирования.

Изучение геологического строения месторождения продолжается непрерывно до полного завершения его отработки. Подразделения производящие доразведку или отработку месторождения, пользуясь сводными документами, составленными в период его геологической разведки, на основании собственной первичной документации осуществляют корректировку этих документов, а также составляют новые сводные геологические документы. Полный перечень необходимых сводных документов и их состав зависят от особенностей геолого-гидрогеологического строения месторождения и должны определяться руководством подразделения в специальной инструкции. Основными обязательными сводными документами являются следующие:

- геологическая карта района работ в масштабе 1:100000 - 1:50000;
- геологическая карта месторождения в масштабе 1:25000;
- геологические разрезы к этим картам в соответствующих масштабах;
- обзорные планы расположения рудных залежей на планшетной основе в масштабе 1:5000;

- планы опробования горизонтов для подсчета геологических запасов в масштабе 1:1000 - 1:2000. Подлинники планов подсчета запасов ведутся организацией, проводящей разведку (доразведку) балансовых запасов на стандартных планшетах на твердой основе (дикты, подклеенный ватман и т.д.). Периодические обменные планы к отчетам, к подсчетам запасов и т.д. выполняются в виде копий на кальках с последующим размножением в необходимом количестве экземпляров на множительных аппаратах. Подписи, названия чертежей и пр. выносятся в специальные штампы, выполняемые, как правило, в правом нижнем углу чертежа. В порядке исключения, для сокращения объема чертежей и оформительской работы, при снятии копий разрешается объединять ситуацию с нескольких стандартных планшетов на один лист, однако размеры его не должны превышать 100x75 см.;

- геологические разрезы по разведочным профилям к планам подсчета геологических запасов в масштабе горизонтальном 1:2000 - 1:1000, вертикальном 1:1000 - 1:500 с результатами опробования продуктивного горизонта на карбонатность, контурами и параметрами рудных залежей, а также границами подсчетных геологических блоков, статическим уровнем вод продуктивного горизонта в скважинах. Подлинники геологических разрезов выполняются на стандартных планшетах на твердой основе. Разрезы к периодическим обменным планам к отчетам, подсчетам запасов и т.д. выполняются в виде копий на кальке с последующим размножением. Подписи, названия чертежей и др. выносятся в штампы;

- планы карбонатности, изомощностей проницаемой части продуктивного горизонта, изомощностей и изопродуктивностей рудной залежи по доразведываемым и разведываемым участкам рудных залежей в масштабах, соответствующих стоящим задачам. Планы должны отвечать масштабу имеющейся геологической основы и выполняются на ватмане (подлинники) либо в виде накладок на кальке по состоянию на определенный период.

Вся первичная и сводная документация исполняется в условных обозначениях для геологических карт и планов.

При подготовке рудных залежей и эксплуатационных участков по результатам эксплуатационно-разведочного и технологического бурения составляются:

- геологическая карта месторождения;
- геологические разрезы к ней;
- обзорные планы расположения, рудных залежей и эксплуатационных участков;
- планы подсчета геологических запасов;
- геологические разрезы к планам подсчета геологических запасов;
- планы опробования эксплуатационных блоков;
- геологические разрезы по рядам технологических скважин к планам опробования;
- планы отработки эксплуатационных блоков.

Перечисленные выше материалы ведутся в масштабах и с требованиями, предъявляемым к материалам по доразведке месторождений и изложенными выше.

**Опробование.** Основным видом опробования руд и вмещающих их пород на месторождениях, разведываемых для отработки способом ПВ, является гамма-каротаж, который производится во всех скважинах, независимо от их назначения. Результаты интерпретации гамма-каротажа служат основой для подсчёта запасов металла. Для подсчета запасов используются также результаты kernового опробования.

Опробование керна, кроме того, имеет своей целью:

- изучение и уточнение радиологической характеристики руд (Крр) и заверки результатов интерпретации гамма-каротажа;
- изучение вещественного состава руд и пород продуктивного горизонта;
- изучение водно-физических, технологических, фильтрационных и инженерно-геологических свойств пород и руд продуктивного горизонта.

Бурение скважин с отбором керна производится на всех стадиях разведки, подготовки и отработки месторождения.

На стадии эксплуатационной разведки объем kernового опробования определяется специальным проектом, исходя из анализа представительности материалов, полученных на стадии геологоразведочных работ, с целью:

- получения недостающих данных;
- отбора проб для специальных исследований.

Методика отбора kernовых проб при бурении контрольных скважин оговаривается специальным проектом работ.

Из керна отбираются:

- пробы для физических и химических анализов руд и пород рудовмещающего горизонта. Опробование ведется секционно с длиной секции не более 1 м. В пробу отбирается половина керна, разделенного, по оси, вторая его половина остается как дубликат;
- монолиты (образцы керна с ненарушенной структурой) для лабораторного изучения физических, воднофизических и технологических свойств руд и пород;
- технологические пробы для технологических испытаний полезного ископаемого. В технологическую пробу может быть взят весь рудный kern или дубликат опробованного керна, в зависимости от возможностей, по одной или нескольким скважинам. Условия отбора пробы и её вес определяет организация, производящая технологические испытания. Технологическая проба должна сопровождаться паспортом, в котором указывается время, способ отбора, вес пробы, тип руды и интервалы, с которых взят рудный kern, с их кратким описанием. К паспорту прилагаются: план опробования участка с указанием места положения опробованных скважин в контурах залежи и колонка (выкопировка из паспортов скважин опробованных интервалов). Паспорт пробы и приложения к нему подписываются лицом, ответственным за отбор (старшим или главным геологом).

Обработка kernовых проб для химического анализа должна производиться по разработанной для данного месторождения (типа руд) схеме, утвержденной главным геологом предприятия.

Правильность выполнения анализов проб должна систематически контролироваться путем анализа зашифрованных проб (внутренний контроль) и повторного анализа дубликатов проб (внешний контроль).

**Подсчет запасов.** Подсчет запасов производится в процессе геологоразведочных и горноподготовительных работ. Подсчету подлежат:

- геологические запасы;
- запасы по степени подготовленности (вскрытые, подготовленные, готовые к добыче).

При проведении подсчета запасов гидрогенных пластовых месторождений основным является способ геологических блоков в проекции на горизонтальную плоскость. Возможно обоснованное применение других способов подсчёта. Подсчет запасов осуществляется по

кондициям, утвержденным для каждого месторождения на основе технико-экономических расчетов.

#### 9.4.2. Гидрогеологические работы

Подземное выщелачивание осуществляется посредством фильтрации приготавливаемых на пластовой воде технологических растворов через рудную залежь и вмещающие её проницаемые отложения. Поэтому эффективность обработки месторождений гидрогенного типа способом ПВ в значительной степени обусловлена гидрогеологическими особенностями этих месторождений, главным образом, проницаемостью руд и водоносностью рудовмещающего горизонта. Ход и результаты добычных работ на эксплуатационных участках ПВ во многом зависят от полноты, качества и своевременности выполнения гидрогеологических, гидродинамических и гидрогеохимических исследований и наблюдений на различных этапах подготовки и обработки рудных площадей.

Состав, объем и порядок выполнения гидрогеологических исследований определяется тем, на какой стадии подготовительных или эксплуатационных работ они проводятся, они могут меняться также в зависимости от геолого-гидрогеологических особенностей месторождения или его части.

На отдельных этапах разведки и эксплуатации способом ПВ продуктивных площадей устанавливается следующий порядок проведения гидрогеологических работ и исследований.

**Этап геологоразведочных работ.** Гидрогеологические исследования на этом этапе осуществляются с целью обеспечения доразведываемых рудных площадей информацией о гидрогеологических и гидрогеохимических условиях и их пространственной изменчивости.

Основными показателями, характеризующими гидрогеологическую обстановку, и подлежащими обязательному определению в результате разведочных работ, являются;

- глубины (абсолютные отметки) статических уровней продуктивного и смежных с ним водоносных горизонтов;
- средний коэффициент фильтрации пород продуктивного горизонта;
- значения коэффициентов фильтрации руд, а также неокисленных и окисленных, надрудных, подрудных и междрудных отложений продуктивного горизонта (для воды и для технологических растворов);
- коэффициент пьезопроводности продуктивного водоносного горизонта (для безнапорных условий - коэффициент уводности);
- удельный дебит откачки из продуктивного горизонта;
- удельная приемистость закачки в продуктивный горизонт;
- значения радиусов влияния откачки и закачки в продуктивном горизонте;
- активная пористость руд и рудовмещающих отложений (неокисленных и окисленных).

В процессе геологоразведочных работ выполняются следующие виды гидрогеологических и гидрогеохимических исследований:

- а) замеры глубин статического уровня подземных вод продуктивного и смежных с ним водоносных горизонтов осуществляются с целью оценки положения исходной пьезометрической поверхности каждого горизонта в пределах разведываемой площади, производятся в разведочных и гидрогеологических скважинах. Результаты замеров представляются в виде погоризонтных карт гидроизогипс (гидроизобат);
- б) отбор проб пластовых вод продуктивного горизонта на полный или сокращенный химический анализ производится в одной или двух скважинах на залежь;
- в) измерение температуры подземных вод рудовмещающего горизонта производится в скважинах, из которых отбираются пробы на химический анализ;
- г) полевые опытно-фильтрационные работы выполняются для определения водообильности и фильтрационных свойств продуктивного и смежных с ним водоносных горизонтов и установления граничных условий водоносных горизонтов в плане и в разрезе, сте-

пени взаимодействий между смежными горизонтами (оценка степени совершенства водоупоров).

Из числа основных видов опытно-фильтрационных работ на стадии геологической разведки проводятся:

-опытные откачки (кустовые и групповые) и нагнетания. Они проводятся для определения средних (для горизонта) значений коэффициентов фильтрации и пьезопроводности (уровнепроводности), величины перетекания через водоупоры, удельного дебита (приемистости) и радиуса действия скважин;

-групповые откачки проводятся там, где отбор воды из одной скважины не может обеспечить необходимой точности расчетов в связи с незначительными понижениями уровня.

С целью сокращения времени на проведение и получение более полной информации опытные откачки рекомендуется проводить в условиях неустановившейся (или квазиустановившейся) фильтрации.

Продолжительность откачки при этом определяется из условия

$$\tau = 2,8L_n/K_{\text{ПЬЕЗ}}$$

где:  $L_n$  - расстояние от центральной до наиболее удаленной наблюдательной скважины;

$K_{\text{ПЬЕЗ}}$  - минимальное из имеющихся, значений коэффициента пьезопроводности опробуемого или аналогичного водоносного горизонта, м<sup>2</sup>/сут.

Опытный куст должен состоять из двух лучей, направленных по простиранию и вкрест простирания опробуемой части рудной залежи.

На каждом луче должны располагаться 1-2 наблюдательные скважины.

Количество гидрогеологических кустов и положение их в пределах разведываемого горизонта определяется проектом работ, исходя из характера изменчивости литолого-фильтрационных и тектонических условий залегания рудных залежей.

Обработка результатов опытно-фильтрационных работ (расчеты коэффициентов фильтрации, пьезопроводности и других параметров) осуществляется по расчетным схемам для неустановившейся (квазиустановившейся) фильтрации. Обязательными материалами по каждому виду проведенных опытно-фильтрационных работ являются:

- план гидрогеологического куста,
- колонки гидрогеологических скважин,
- график откачки (нагнетаний),
- таблицы расчета фильтрационных параметров;

д) отбор монолитов и проб пород продуктивного водоносного горизонта и ограничивающих его водоупоров. Количество монолитов и проб, а также интервалы отбора устанавливаются проектом разведочных работ с таким расчетом, чтобы обеспечить характеристику изменчивости фильтрационных и технологических свойств руд и вмещающих их пород;

е)лабораторные определения водно-физических свойств руд и рудовмещающих отложений выполняются на образцах с ненарушенной структурой (монолитах) общепринятыми методами.

В результате исследований отдельно для разностей руд и пород, указанных выше, должны быть определены значения коэффициента фильтрации (для пластовой воды, а на отдельных скважинах для технологических растворов с различной концентрацией выщелачиваемого реагента), активной пористости выщелачивания (на отдельных скважинах). Результаты определений изображаются в форме эпюр соответствующего параметра на разрезах:

а) лабораторные исследования технологических свойств руд и рудовмещающих отложений выполняются в соответствии со специальными инструкциями и нормативами. Особое внимание должно быть уделено определению емкостных свойств (особенно кислотоемкости) руд и рудовмещающих, а также водоупорных отложений;

б) определение химического состава пластовых вод производится в аналитической лаборатории в соответствии с действующими специальными инструкциями и методиками. Результаты анализа выражаются формулой Курлова и таблицами солевого состава.

Результаты выполненного на этапе геологоразведочных работ комплекса гидрогеологических исследований оформляются в виде самостоятельного раздела в геологическом отчете.

В качестве обязательных приложений к отчету должны быть представлены:

- информация о гидрогеологических условиях продуктивного горизонта в виде наклейки (на кальке) на обзорную карту масштаба 1:5000 с разрезами. На кальку выносятся гидрогеологические скважины (кусты) и опытные участки, контур рудной залежи, разломы, глубина кровли оруденения, гидроизогипсы (или гидроизобаты), гидроизопьезы (в безнапорных условиях со знаком " - ");

- сводная таблица гидрогеологических характеристик продуктивного и смежного с ним горизонтов;

- графики опытно-фильтрационных работ с таблицами расчета фильтрационных параметров.

Кроме того, на паспортах скважин, из которых отбирались монолиты, а также на разрезах (в усреднённом виде) отстраиваются эпюры значений показателей водно-физических и технологических свойств (коэффициента фильтрации, активной пористости, кислотоемкости и др.), определенных в результате лабораторных исследований.

**Этап эксплуатации.** Стадия подготовки эксплуатационного блока. В ходе подготовки блоков ПВ к эксплуатации, т.е. при сооружении и опробовании технологических и наблюдательных скважин, силами буровой и гидрогеологической служб цехов выполняются освоение скважин, замеры уровней подземных вод в сооружаемых скважинах, опробование пластовых вод продуктивного и надрудного горизонтов, пробно-эксплуатационные откачки и нагнетания (наливы).

Применяемые в настоящее время техника и технология вращательного бурения с промывкой глинистым раствором не обеспечивает качественного вскрытия водоносного горизонта. Применение глинистого бурового раствора ведет к кольтматации пор водовмещающих пород, снижению водопроницаемости водоносного горизонта.

Для разглинизации водоносного горизонта применяют комплекс мероприятий по освоению скважин, направленных на восстановление проницаемости водоносного горизонта.

Освоение скважин является основным видом гидрогеологических работ на стадии подготовки эксплуатационного блока и в обязательном порядке выполняется после бурения каждой технологической и наблюдательной скважины.

В процессе освоения происходит очистка фильтра скважины от шлама и песчаных пробок, восстанавливается сниженная в процессе бурения проницаемость прифилтровой зоны продуктивного горизонта, вокруг фильтра формируется зона отсортированных проницаемых отложений (естественный фильтр), обеспечивается долговременная и устойчивая работа скважины в запроектированном режиме.

Способы разглинизации и освоение скважины по принципам воздействия на прифилтровую зону делятся на три основные группы:

- создание резких перепадов между пластовым и забойным давлением в скважине желонированием (тартанием) или прокачкой эрлифтом;

- механическое (или гидравлическое) воздействие на прифилтровую зону при поршневании (свабировании) или промывкой рабочей части скважины «гидравлическим ершом»

и др.;

- физико-химическое воздействие на прифильтровую зону, т.е. обработку ее растворами кислот, щелочей, ПАВ в сочетании с промывками и прокачками.

Освоение скважин может производиться одним из указанных выше способов или их комбинаций в зависимости от конструктивных особенностей скважины и типа фильтра, от водно-физических свойств продуктивных пород (вещественный состав, проницаемость, устойчивость и др.), от способа их вскрытия и степени закольматированности в процессе бурения.

Однако, независимо от выбранного способа освоения, оно должно начинаться и завершаться прокачкой скважины эрлифтом. При этом водоприемная часть (всас) водоподъемника должна находиться в отстойнике фильтровой колонны.

В глубоких скважинах воздухоподающий шланг должен быть спущен до максимально возможного заглубления. Заглубление проводится путем последовательного спуска шланга и выброса воды.

Прокачка (строительная прокачка) является основным способом освоения скважин. Прокачку скважин, вскрывших продуктивный горизонт, сложенный слабо уплотненными или рыхлыми отложениями, следует проводить с постепенным повышением производительности, что обеспечивается регулировкой подачи сжатого воздуха и изменением заглубки смесителя эрлифта. Прокачка должна проводиться с периодическими, резкими остановками. После каждой остановки, скважина прокачивается до полного осветления воды (одна остановка один рывок).

Ход строительной прокачки контролируется замером дебита, опробованием откачиваемой воды на содержание твердых взвесей, а в специально оборудованных скважинах измеряется динамический уровень воды.

Скважину принимают в эксплуатацию при полном осветлении воды в скважине и дебите соответствующему плановому заданию (количество твердых взвесей 0,1 г/л).

Средняя продолжительность строительной откачки должна быть не менее 16 часов на откачных скважинах и 8 часов на закачных скважинах.

Максимальная длительность ее в напорном водоносном горизонте, сложенном рыхлыми или слабо уплотненными песчаными отложениями, - 2 суток, в безнапорном горизонте при тех же условиях - 3 суток.

Если в течение указанного времени не удастся достичь требуемой производительности, прокачка должна быть прекращена.

В этом случае необходимо повторно проверить техническое состояние скважины и решить вопрос о применении других способов освоения, либо о проведении в скважине ремонтно-восстановительных работ.

В закачных скважинах, где из-за низкого напора на кровлю прокачка малоэффективна, очистка скважин от песка и глинистого раствора проводится тартанием или свабированием, приемка скважины в эксплуатацию выполняется по наливу или нагнетанию воды в скважину.

Приемистость, при этом, должна соответствовать расходу нагнетания, исходя из фактически установленного соотношения между удельными дебитами откачных скважин и удельной приемистостью закачных скважин.

**Наблюдения за уровнем подземных вод в скважинах.** Наблюдения за уровнем подземных вод в скважинах проводятся для контроля за положением и размером пьезометрической (уровенной) поверхности, а также, за техническим состоянием скважин и отсутствием гидравлической связи между смежными водоносными горизонтами.

Замеры уровня могут осуществляться при помощи уровнемеров различного типа, гидрогеологических рулеток, эхолотов, пьезометрических трубок и пр. В наблюдательных скважинах они могут регистрироваться автоматически при наличии необходимых датчиков и регистраторов.

Замеры глубины динамического уровня для суждения о путях и скоростях фильтрации технологических растворов, а также о гидравлической связи между горизонтами выполняется ежемесячно.

Кроме того, для характеристики развивающейся на участке ПВ депрессивной воронки периодически (не реже 1 раза в квартал) при остановках участка должны производиться замеры глубины уровня во всех наблюдательных закачках и освобожденных от раствороподъемных средств откачных скважинах.

Замеры должны выполняться по возможности одновременно. Данные замеров помещаются в "Журнал замеров уровней подземных вод и глубин скважин".

Наблюдения за глубиной скважины (до песка) проводятся для контроля за степенью открытости фильтра и за техническим состоянием скважины. Замеры выполняются в откачных скважинах ежеквартально, в остальных - не реже 1 раза в месяц, при помощи гидрогеологической рулетки, шаблона или токовым каротажем.

Результаты замеров заносятся в журнал. Закачные скважины, степень открытости фильтра которых менее 80%, и откачные со степенью открытости фильтра менее 50% подлежат ремонтно-восстановительным работам.

Режимно-балансовые наблюдения, обработка их результатов, учет объемов технологических растворов по скважинам, блокам и участкам ПВ, а также поблочный учет извлечения металла в раствор и затрат выщелачивающего реагента осуществляются геотехнологической службой.

**Опытно-фильтрационные работы.** Опытно-фильтрационные работы на стадии эксплуатации участков ПВ выполняются для контроля за восстановлением динамического уровня, после прекращения в технологических скважинах откачки или нагнетания растворов.

Наблюдения за восстановлением уровня проводятся при остановках участка ПВ. Наблюдения выполняются, с целью ориентировочного определения значения коэффициента фильтрации продуктивных отложений, измененных в процессе выщелачивания.

Наблюдения за восстановлением уровня могут проводиться в 1-2 блоках на участке ПВ на стадии закисления (в начале и в конце) и ежеквартально на стадии активного выщелачивания.

Материалы наблюдений за восстановлением уровня (графики и таблицы расчёта Кф) прилагаются к паспорту блока.

**Ремонтно-восстановительные работы в скважинах.** Ремонтно-восстановительные работы в скважинах (РВР) выполняются с целью восстановления производительности технологических скважин, снизившейся в результате кольматации фильтра и прифилтровой зоны, пласта, деформации эксплуатационных колонн, а также с целью ликвидации песчаных пробок, уменьшения пескования скважин и др.

Основными видами РВР в скважинах, обсаженных трубами из полимерных материалов, является прокачка, промывка через шланг и физико-химическая обработка. Другие виды РВР (промывка через буровой снаряд, поршневание и пр.) допускаются лишь в том случае, если прокачка и физико-химические обработки на дали положительных результатов.

Все сведения о ходе проведения и результатах РВР в скважинах заносятся в специальные журналы. Соответствующие отметки о РВР делаются также в "Полевой книжке оператора", "Сменном гидрогеологическом журнале, «Паспорте технологической скважины».

**Химические обработки скважин.** Для достижения высоких уровней извлечения урана из недр необходимо поддерживать достаточно высокую производительность откачных и приемистость закачных скважин на всех стадиях эксплуатации.

К числу основных причин снижения производительности (кроме заноса фильтра песком) относятся выпадение различных солей, набухания глин, газовая кольматация и уменьшение проницаемости вмещающих пород в следствии разложения полевых шпатов до глин под действием выщелачивающих реагентов.

Для восстановления дебита и приемистости скважины проводят различные кислотные обработки:

- кислотные обработки рабочими растворами с концентрацией серной кислоты 1,5-2,0 %;
- кислотные обработки сернокислотными растворами с концентрацией кислоты 20,0-30,0 %;
- кислотные обработки соляной кислотой с концентрацией кислоты 13,0-15,0 г/л;
- кислотные обработки азотной кислотой с концентрацией кислоты 25,0-28,0 %;
- кислотные обработки азотной кислотой с концентрацией кислоты 25,0-28,0 % и добавкой бифторида аммония (30 кг на одну обработку).

#### 9.4.3. Геофизические работы

Геофизические работы проводятся во всех скважинах на стадиях разведки, подготовки и эксплуатации участков и месторождений ПВ. Целью этих работ являются:

- определение линейных запасов по рудным интервалам скважин;
- контроль гидроизоляции продуктивного горизонта;
- литологическое расчленение разреза и оценка вводно-физических свойств пород продуктивного горизонта;
- наблюдение за распределением рабочих растворов в разрезе в процессе ПВ;
- контроль, технического состояния эксплуатационных скважин.

Каждый вид геофизических работ должен выполняться в соответствии с нормативными документами по специальным инструкциям.

**Комплексирование геофизических методов.** На различных по назначению скважинах - опорных, разведочных, эксплуатационно-разведочных, технологических, наблюдательных и контрольных - проводится соответствующий комплекс обязательных и дополнительных видов геофизических работ.

Требования к методике гамма-каротажа (ГК). Так как гамма-картаж является основным видом опробования, требования к его выполнению выделены особо.

Методика и техника выполнения ГК должна соответствовать "Инструкции по гамма-каротажу при поисках и разведке месторождений" (1953г. и 1974г.) и утвержденным дополнениям к ним.

Регистрация гамма-активности непрерывная. Масштаб записи 1:200, 1:500 либо 1:1000 по всему стволу скважин. Для количественной интерпретации выполняется детализация в масштабе 1:50 по выявленным гамма-аномалиям.

При интерпретации результатов ГК, кроме поправок, предусмотренных инструкцией по ГК, вводится поправка за "оттеснение" радона.

Величина поправки для каждого месторождения устанавливается экспериментально и определяется как отношение средней гамма-активности, зарегистрированной по аномальному интервалу спустя 20-30 дней после окончания бурения, к величине активности, зарегистрированной непосредственно после окончания бурения.

Используемый при интерпретации ГК коэффициент радиоактивного равновесия ( $K_{рр}$ ) для каждого вновь осваиваемого участка принимается по результатам разведки месторождения. По мере накопления дополнительных материалов уточняется зависимость изменения  $K_{рр}$  от содержания по площади участка и по элементам залежи. Если уточненные  $K_{рр}$  отличаются от полученных при разведке более чем на 10%, то первоначальный ГК вновь интерпретируется с новыми значениями  $K_{рр}$ .

Часть площади гамма-аномалии, связанная с зоной пластового окисления, при интерпретации результатов ГК из расчетов исключаются ( $K_{рр} \gg 1$ ). Зоны пластового окисления выделяются по данным неоновых опробований, а там, где керн не поднят, - по аналогии с соседними скважинами. На некоторых месторождениях положение зоны пластового окисления можно определять по форме кривой ГК. В этом случае зона пластового окисления расположена, как правило, между гамма-аномалиями, приуроченными к верхнему и нижнему крыльям залежи, причем, границы зоны пластового окисления почти совпадали с макси-

мальными гамма-активностями. Точное положение границы зоны пластового окисления находится на участке гамма-аномалии на уровне 80-85% от максимальной гамма-активности, причем максимальная гамма-активность приурочена к рудному телу.

Интерпретация ГК проводится на геологическом паспорте скважины.

Внешним контролем результатов ГК являются результаты анализа кернового материала. Внутренним контролем является повторный и контрольный каротаж скважин. Для технологических скважин контрольный каротаж должен составлять из менее 5% их объема.

**Геофизические методы каротажа, выполняемые в соответствии с действующими методическими инструкциями.** Боковое каротажное зондирование (БКЗ), каротаж сопротивлений (КС), каротаж потенциалов самопроизвольной поляризации (ПС), микрокаротаж (МК), инклинометрия, резистивиметрия, кавернометрия, термометрия скважины выполняются в соответствии с «Технической инструкцией по проведению геофизических исследований в скважинах» (1963г.).

БКЗ выполняется в опорных скважинах с целью выбора размеров зондов стандартного каротажа сопротивлению, оценки цельного электрического сопротивления пластов и зоны проникновения фильтрата промывочной жидкости. В комплекс БКВ входит резистивиметрия скважин.

КС и ПС выполняются обыкновенно за один спускоподъем. Масштаб записи по всему стволу скважин 1:200, 1:500 или 1:1000, а по продуктивному горизонту при необходимости детализации- 1:50.

Масштаб записи кажущихся электрических сопротивлений и потенциалов самопроизвольной поляризации должен быть одинаковым по всему месторождению. При каротаже ПС при интенсивных помехах допускается запись градиента ПС.

Инклинометрия скважин производится на каждой скважине через 25 м. Результаты инклинометрии заносятся в паспорт скважины, в виде таблиц и проекции скважины на горизонтальную плоскость.

Термометрия скважин проводится после обсадки технологических и наблюдательных скважин и цементации затрубного пространства с целью определения положения цементного стакана. Другим назначением термометрии является изучение изменений теплового поля в окрестностях скважин в процессе эксплуатации.

**Геофизические методы каротажа, требующие разработки методических инструкций.** Индукционный каротаж (ИК), токовый каротаж (ТК), нейтронный каротаж (НК), нейтрон-нейтронный каротаж (ННК), расходометрия скважин, гамма-гамма каротаж плотностной (ГТКп) требуют составления методических инструкций. ИК сопровождается резистивиметрией скважин.

Токовый каротаж выполняется в скважинах, обсаженных полиэтиленовыми металлопластовыми трубами, а также металлическими с антикоррозийным покрытием, с целью выявления дефектов обсадных колонн.

Для решения специальных задач ПВ и контроля технического состояния скважин с помощью резистивиметрии требуется разработка методической инструкции применительно к конкретным условиям проведения работ.

НК выполняется многоканальными нейтронными радиометрами и сопровождаются ГК и ННК. ГК производятся для учета нейтронов, образующихся при естественных альфа-нейтронных реакциях. Проведение ГК обязательно при каждом НК.

ННК проводится для учета нейтронных параметров среды при интерпретации НК. Количество скважин, в которых ННК сопровождает НК, определяется изменчивостью нейтронных параметров в пространстве и во времени и устанавливается геофизической службой, ведущей исследования методами НК.

Оценка расхода жидкости по стволу скважины выполняется различными методами и аппаратурой в соответствии с техническими возможностями (расходометрия, резистивиметрия, ПС, термометрия).

**Радиометрический промер керна и лабораторные анализы керновых проб.** Радиометрический промер керна выполняется в соответствии с "Инструкцией по гамма-каротажу при поисках и разведке месторождений».

В керновых пробах определяется содержание металла и содержание радия радиометрическим и рентгенофлюоресцентным методами. Пробоподготовка требует составления СТП. Крупность измельчения проб для производства анализов должна быть не более 150 меш. Навеска для радиометрического анализа - 300 г, для рентгенофлюоресцентного 30 г.

Анализы выполняются в соответствии с заказом, который содержит номера проб и четкое указание необходимых определений (металл-, радий, Крр). Эманирование проб учитывается лабораторией исполнителем.

В ведомости результатов анализа, направляемой заказчику, указываются данные о содержании металла, радия и величина Крр (единицы или доли единицы), а также название примененного аналитического метода.

**Периодичность геофизических исследований скважин при эксплуатации месторождений.** Определение положения растворов в разрезе индукционным каротажом и резистивиметрией по наблюдательным, закачным и откачным скважинам, обсаженных полиэтиленовыми трубами, кроме опытных блоков, на работы в которых составляются специальные программы, проводится со средней периодичностью один раз в квартал.

Контроль обсадных колонн производится токовым каротажом по скважинам, обсаженных полиэтиленовыми, металлопластовыми трубами или металлическими трубами с покрытием, со средней периодичностью один раз в квартал.

Скважины, в которых отмечены дефекты обсадных колонн, но не наблюдается утечек (притока) растворов контролируется ежемесячно.

Скважины, обсаженные металлическими трубами, контролируются расходометрией или резистивиметрией: нагнетательные - один раз в квартал, откачные - один раз в полугодие.

При резком изменении режима работы (резко упала концентрация полезного компонента возросло рН, изменилась температура растворов и т.д.) скважина останавливается и проводятся исследования для выяснения причин.

Качество работы фильтров контролируется ежеквартально методом расходометрии.

Наблюдения за движением металла в блоках с помощью НК проводятся со средней периодичностью один раз в полугодие.

Периодичность наблюдений приведена в табл. 9.3.

Таблица 9.3

**Периодичность геофизических наблюдений в эксплуатационных скважинах**

	Решаемые задачи	Периодичность	Примечание
1	Контроль целостности обсадных колонн:	1 раз в кварт.	Скважины в которых отмечены нарушения (но нет утечек растворов) контролируются ежемесячно
	А) неметаллических	1 раз в кварт.	
	Б) металлических		
	Закачные	1 раз в кварт.	
	Откачные	1 раз в п/год.	
2	Контроль за работой фильтра в откачных и закачных скважинах	1 раз в кварт.	
3.	Определение положения кислых растворов	1 раз в кварт.	
4.	Контроль за извлечением металла (НК)	1 раз в п/год.	

**9.4.4. Буровые работы**

Несмотря на уже накопленный опыт проведения работ по ПВ, вопрос техники и технологии сооружения технологических скважин и их конструкций далеко еще не отработан и нуждается в совершенствовании. Поэтому настоящим разделом регламентируются всего лишь отдельные узловые моменты оставляется свобода действию для совершенствования конструктивных решений в установленном порядке, согласно планам научно-исследовательский и опытно-конструкторских работ.

В процессе проведения работ по ПВ количество скважин по целевому назначению, их конструкции, интервалы отбора керна определяются проектом работ с учетом геолого-гидрогеологических особенностей конкретных залежей, способов раствороподъема и других факторов.

Работы по бурению скважины могут быть начаты после окончания монтажа буровой установки, наличии акта о заложении скважины и утвержденной технологической карты, составляемой в соответствии с проектной геологической колонкой по скважине, а также с учетом уточненных исходных данных (глубина скважины, глубина установки манжеты или башмака эксплуатационной колонны, интервал установки фильтра, интервал гидроизоляции и др.).

Для бурения скважин используются буровые установки роторного типа УРВ-ЗАМ, 1БА-15В и УБВ-600. Тип буровой установки выбирается в зависимости от конструкций и глубины скважин (рис.9.8).



## Рис.9.8. Буровой станок для эксплуатационной разведки на полигоне ПВ

### 9.4.5. Обустройство скважин

Конструкция скважины и фильтров разрабатываются специальным проектом на основе изучения опыта эксплуатации скважин в условиях конкретных залежей (эксплуатационных участков). Конструкция нагнетательных, наблюдательных, откачных эрлифтных и откачных насосных скважин, обсаживаемых трубами из пластмасс и других синтетических материалов, как правило, одноколонная (рис.9.9).

Обсадная колонна состоит из эксплуатационной глухой части, фильтра и отстойника длиной 1,0-2,0 м, компокуемых в единую колонну из отдельных труб (секций) по мере спуска в скважину резьбовыми и другими разъёмными соединениями, равнопрочными в любом их сечении тела труб. Соединение отдельных труб в колонну производится с обязательным нанесением на сопрягаемые поверхностные соединения герметика (например - раствор полиизобутилена в бензине), предотвращающего самопроизвольное развинчивание колонны и обеспечивающего её герметичность.

Нагнетательные, наблюдательные и откачные эрлифтные скважины обсаживаемые трубами с внутренним диаметром 75-100 мм, а откачные насосные - трубами с внутренним диаметром 175-200 мм на всю глубину или до глубины размещения насоса.

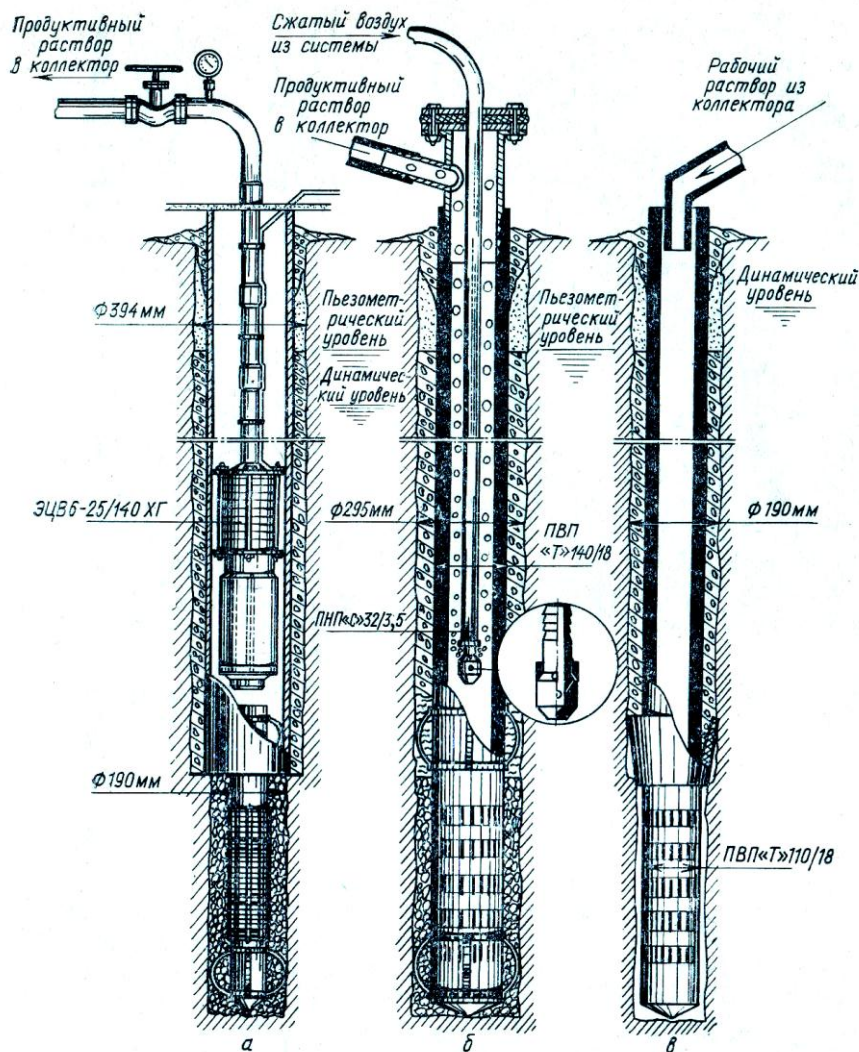
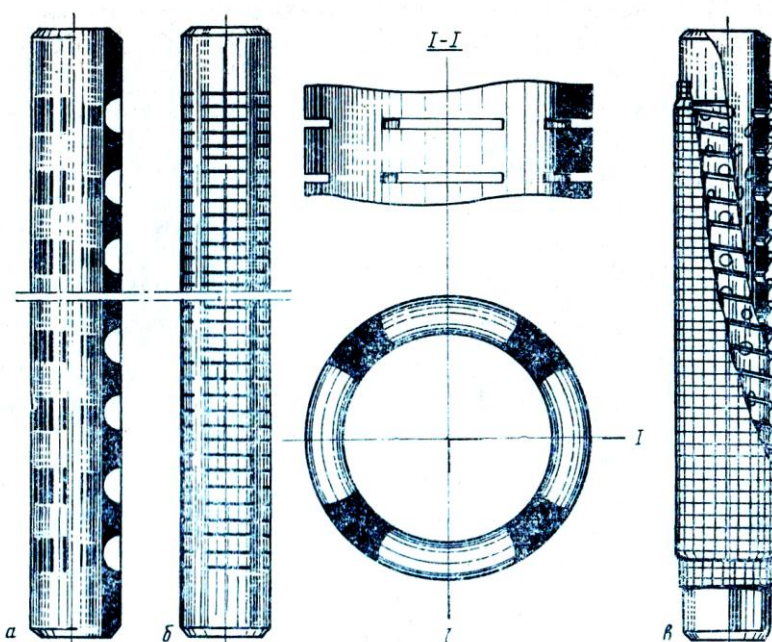


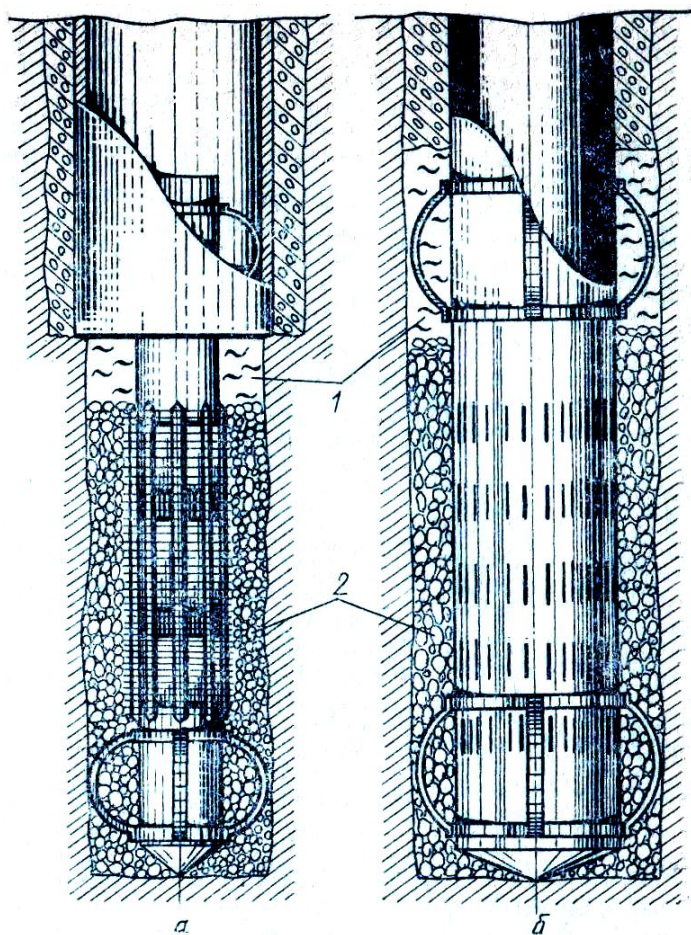
Рис.9.9. Конструкции технологических скважин:  
а – откачная насосная; б – откачная эрлифтная; в – закачная.

Откачные насосные скважины, обсаживаемые нержавеющей сталью или трубами из других материалов, удовлетворяющих условиям прочности по механическим нагрузкам, действующим в зависимости от глубины и других факторов, а также допускающими продолжение бурения при уже обсаженной ими некоторой части ствола скважины. Сооружение двухколонной конструкции, при закреплении трубами основного ствола скважин (до кровли рудного интервала), производится при вскрытии продуктивного горизонта с промывкой жидкостью, минимально кольматирующей продуктивный интервал горизонта (например - водный раствор реагента К-4, К-9 или К-6), а затем «впотай» устанавливается фильтр. Интервал совмещения надфильтровых труб и прибашмачной части эксплуатационной колонны принимается равный 15-20 м. Межтрубное пространство разобщается манжетой или сальником из кислотоупорного материала.

Все технологические наблюдательные скважины независимо от их конструкции оборудуются фильтрами из коррозионностойких материалов (нержавсталь, пластмасса), а в случае оборудования скважин гравийными фильтрами, гравий должен быть химически стойким по отношению к выщелачивающему реагенту (рис.9.10, 9.11, 9.12).

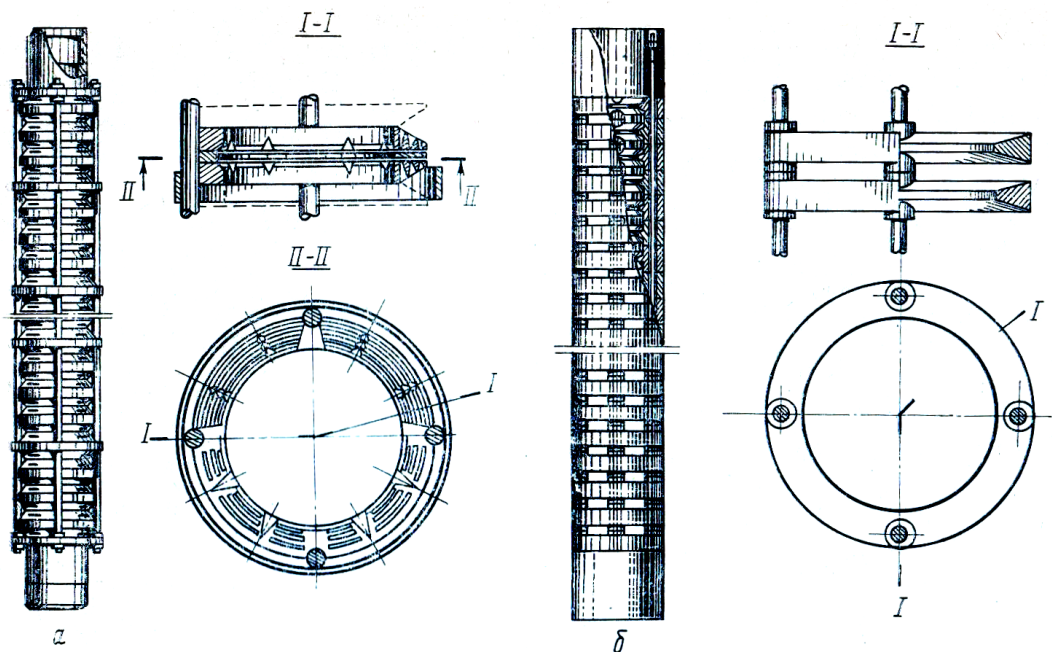


**Рис.9.10. Конструкции фильтров технологических скважин из полиэтилена ПВП «Т»:**  
 а – щелевой с вертикальной нарезкой; б – щелевой с горизонтальной нарезкой; в – дырчатый с сеткой из нержавеющей стали.



**Рис.9.11. Конструкции фильтров технологических скважин из полиэтилена ПВД «Т» с гравийной засыпкой:**

а – каркасный, установленный впотай; б – щелевой; 1 – глина; 2 – гравий.



**Рис.9.12. Конструкции фильтров технологических скважин:**

а – тарельчатый; б – дисковый.

Размеры элементарных сечений активной поверхности фильтров и размеры фракции гравийной обсыпки, а также скважность фильтров устанавливаются расчётом с учётом гранулометрического состава и структурных свойств пород, слагающих продуктивный горизонт, а также длины фильтра, принимаемой равной мощности рудного интервала.

При оборудовании скважин одноколонной конструкции фильтрами без гравийной обсыпки, в обсадную колонну включается изолирующая манжета для разобщения затрубного пространства.

Интервал затрубного пространства порядка 100 м от манжеты или уровня гравийной обсыпки вверх, в условиях, где над продуктивным горизонтом имеются проницаемые породы или другие водоносные горизонты, заполняется гидроизолирующей смесью.

Обсадка неметаллических обсадных колонн, выполненных из материала с плотностью, меньшей плотности жидкости в скважине, производится с помощью подвесных, вставных извлекаемых или накладных утяжелителей. Бурение скважин производится серийными шарошечными долотами типов от «М» до «Т».

При весе колонны бурильных труб недостаточном для обеспечения оптимальных условий на породоразрушающий инструмент, низ колонны комплектуется из утяжеленных бурильных труб. При значительной разнице в диаметрах долота и бурильных труб, для предупреждения искривления скважины, которое по зенитному углу не должно превышать  $1^\circ$  на 100 м глубины, необходимо применять центраторы, устанавливаемые на 10-15 м выше долота.

Количество промывочной жидкости, необходимое для обеспечения нормального режима очистки ствола скважин от разрушенной породы должно составлять 15 – 20 л/мин на 1 сантиметр диаметра породоразрушающего наконечника. В качестве промывочной жидкости применяется нормальный глинистый раствор с параметрами:

- плотность 1,18 – 1,20 г/см<sup>3</sup>;
- вязкость СПВ-5 20-25 сек;
- водоотдача за 30 мин. 8-10 см<sup>3</sup>;
- содержание песка не более 4%.

Замеры параметров глинистого раствора должны регулярно проводиться с занесением результатов в вахтенный журнал на глинистых станциях. Особое внимание должно уделяться водоотдаче, причём она не должна превышать указанных выше значений. Если же этого не возможно достичь, необходимо облагораживать глинистый раствор реагентами – стабилизаторами. Наиболее доступными являются реагенты К-4, К-9, К-6, вводимые в количествах 0,5-1,5% по объёму.

Скорость вращения бурильного вала при бурении принимается в зависимости от диаметра и глубины скважины и должна составлять от 200 до 300 об/мин.

Технологические режимы бурения корректируются в соответствии с конкретными геологическими условиями.

Ствол скважины перед обсадкой тщательно прорабатывается (калибруется) промывочной глинистым раствором с параметрами:

- плотность 1,08-1,10 г/см<sup>3</sup>;
- вязкость по С1В-5 17-20 сек.;
- водоотдача за 30 мин 12-15 см<sup>3</sup>;
- содержание песка не более 4%.

Глубина спуска обсадной колонны, интервал установки фильтра, положение манжеты (башмака эксплуатационной колонны) определяются по данным геологической, гидрогеологической и геофизической документация.

Длина фильтров обуславливается мощностью рудного интервала, фильтры устанавливаются на полную мощность рудной залежи с выходом на 1 м. выше и ниже её.

Если рудная залежь представлена двумя развитыми крыльями, отстоящими друг от друга не менее 5 м вопрос установки двухинтервального фильтра или же установки фильтра

на одно крыло в каждом конкретном случае решается геологической и гидрогеологической службами.

Ответственными за интервал посадки фильтра являются участковые (цеховые) геолог и гидрогеолог, а также лицо, ответственное за ведение буровых работ.

Оборудование скважин эксплуатационными колоннами и фильтрами отличается от предусмотренных, утверждённым проектом работ конструкции, допускается как в опытном, так и в рабочем порядке после утверждения соответствующего проекта.

До обсадки скважины производится комплекс геофизических исследований, после обсадки скважины и её гидроизоляции проводится комплекс работ по освоению скважины. После каждой из операций по обсадке, гидроизоляции и освоению скважин производится проверка герметичности методом токового каротажа неметаллических обсадных колонн, а в металлических колоннах - расходомерией. После завершения сооружения скважины (включая и комплекс работ по освоению) производится сдача её в эксплуатацию.

Все пробуренные скважины подлежат геодезической привязке по месту с фиксацией координат устьев скважин.

Скважина не принимается в эксплуатацию в следующих случаях:

- недопустимого отклонения положения устья скважины от проектной точки заложения;
- зенитной кривизны оси скважины сверх нормы,
- выхода керна с оговоренных проектом интервалов менее 75%;
- отклонения фактического положения фильтра, манжеты (башмака эксплуатационной колонны) от проекта;
- наличия нарушений целостности обсадной колонны или явной связи горизонтов по затрубному пространству;
- пескования насосной скважины выше нормы (содержание твёрдых взвесей в откачиваемой жидкости не более 100 мг/л);
- низкой производительности (ниже проектной);
- незавершённости геолого – гидрогеологических и геофизических работ,

При обнаружении необратимых отклонений от норм в режиме работы технологической скважины, скважина выводится из работы и производится её ликвидационный тампонаж в следующем порядке:

- водоприемная часть скважины засыпается до кровли продуктивного водоносного горизонта песком;
- от продуктивного горизонта до устья скважина заполняется глинистым раствором плотностью 1,3-1,4 г/см<sup>3</sup>.

Все контрольные и разведочные скважины ликвидируются тампонажем сразу же после завершения комплекса геолого-гидрогеологических и геофизических исследований.

#### **9.4.6. Ремонтно-восстановительные работы в скважинах**

Наиболее характерные аварийные ситуаций в скважинах:

- нарушение целостности обсадных труб или их соединений от механического воздействия, возникающего либо при спуске – подъёме бурового снаряда для промывки скважины, либо при неоднократном монтаже-демонтаже насосного оборудования, а также за счет воздействия геостатического давления и других факторов;
- резкое снижение производительности скважины, возникающее вследствие интенсивной химической кольматации фильтра и прифильтровой зоны;
- резкое снижение производительности скважины, возникающее вследствие перекрытия фильтра песком (при песковании скважины) за счёт механического нарушения фильтра,
- гидравлическая связь продуктивного горизонта со смежным (смежными) по затрубному пространству вследствие некачественной гидроизоляции.

Аварийность связанная с нарушениями целостности обсадных колонн с внутренним диаметром 75-100 мм, выполненных из механически недостаточно прочных пластических масс, не ликвидируема, и такие скважины подлежат выводу из работы с последующим ликвидационным тампонажем.

Обсадные колонны откачных насосных скважин с внутренним диаметром 175-200 мм подлежат ремонту двумя способами:

- монтаж внутри аварийной эксплуатационной колонны вставной колонны меньшего диаметра с последующим тампонажем межтрубного пространства;
- установка в нарушенной нержавеющей колонне пакера ниже нарушения, нагнетание в интервал нарушения кислотоупорной вяжущей и твердеющей смеси с последующим разбуриванием меньшим диаметром.

Восстановление производительности скважин, снизившейся в результате интенсивной химической кольматации, производится с помощью химической обработки прифилтровой зоны и последующей прокачки эрлифтом согласно методике обработки химреагентами прифилтровой зоны пласта.

Аварийная ситуация, связанная с интенсивным непрекращающимся пескованием, устранима лишь в насосных скважинах, обсаженных нержавеющей трубами, и заключается в установке аварийного потайного (фильтра).

При выявлении перетока жидкости по затрубному пространству скважины из горизонта в горизонт последняя подлежит ликвидации и перебурке.

#### **9.4.7. Оборудование и средства подъема растворов**

Оборудование, применяемое для откачки продуктивных растворов, является весьма важной составной частью в комплексе ПВ. Долгое время на полигонах ПВ для подъема растворов использовали эрлифтные установки. При простоте конструкции и надёжности в работе у них есть и серьёзные недостатки:

- высокий расход энергии (сжатого воздуха) вследствие низкого их КПД (не более 10%);
- необходимость сооружения мощных компрессорных станций и протяжённых воздухопроводов;
- подъём растворов в импульсном режиме, что отрицательно сказывается на техническом состоянии скважин.

В настоящее время эрлифтный раствороподъём применяется в основном при прокачках скважин.

Эрлифтный раствороподъём наиболее успешно применяется в условиях неглубокого залегания статического уровня подземных вод (от 0 до 60-80 м от поверхности)

Применение эрлифтов на участках с более низким положением статического уровня подземных вод, а также близким расположением рудных залежей к статическому уровню подземных вод, не позволяющему выдерживать оптимальный коэффициент его заглубки, приводит к повышенным расходам воздуха или необходимости бурения специальных откачных скважин с перебором ниже рудного горизонта, необходимого для нормальной работы эрлифта.

Установка эрлифтов в скважинах со статическим уровнем подземных вод, залегающим ниже 90 м от поверхности, нецелесообразна.

В скважинах небольшого диаметра, обсаженных трубами диаметром порядка 100 мм, как правило, применяется эрлифт однорядной центральной системы.

В скважинах увеличенного диаметра (обсадных ДУ140 и более) могут применяться эрлифты других систем кольцевой, одно- и двухрядный, центральной двухрядный и др.

Эффективность работы эрлифта (его производительность и удельный расход сжатого воздуха) зависит от степени разгазированной поднимаемой водовоздушной смеси, от площади сечения водоподъемного пространства (кольцевого в эрлифтах центральной системы и

цилиндрического в эрлифтах кольцевой системы), от глубины загрузки смесителя под динамический уровень и высоты подъема жидкости.

Разгазирование откачиваемой жидкости обеспечивается при помощи смесителя (форсунки или диспергатора), которым в обязательном порядке оборудуется каждая эрлифтная установка. В эрлифтах центральной системы смеситель-диспергатор устраивается в нижней части воздухопроводной трубы путем её перфорации на длину около 1,5 м горизонтальными рядами отверстий с переменным шагом от 125 мм (в верхней части смесителя) до 30 мм (в нижней его части). Расстояния между центрами отверстий в ряду 6-10 мм. На нижний конец смесителя наращивается труба того же диаметра длиной 1,5-2,0 м. Конец трубы заглушается, могут применяться и другие конструкции диспергаторов. Величина сечения водоприемного пространства определяется разностью диаметров эксплуатационной (воздушной) и воздухоподающей колонны в эрлифтах центральной системы или диаметром водоподъемной колонны в эрлифтах кольцевой параллельной системы. В табл. 9.4 даются расчетные диаметры водоподъемных и воздушных труб эрлифтов.

Таблица 9.4

**Расчетные диаметры водоподъемных и воздушных труб эрлифтов**

Производительность, м <sup>3</sup> /час	При центральной системе, мм			При параллельной системе, мм		
	Условный диаметр скважин	Водоприёмная труба, диам.	Воздухопроводная труба, диам.	Условный диаметр мм	Водопроводная труба, диам.	Воздухопроводная труба, диам.
2	75	38	13	75	32	13
5	100	38	13	100	32	13
10	100	51	19	125	38	19
15	100	57	19	185	51	19
20	150	76	19-25	150	63	19
50	150	127	25-35	200	102	25

Глубина установки смесителя эрлифта определяется высотой подъема жидкости (т.е. расстоянием от уровня излива водовоздушной смеси до динамического уровня) по формуле:

$$H = k \cdot h$$

где: H - глубина установки смесителя (от уровня излива), м;

h - высота подъема жидкости, м;

k - коэффициент погружения.

Наиболее эффективна работа эрлифта при значении k = 2,0 - 2,5.

В случае невозможности инструментального замера глубины динамического уровня, приближенную его величину определяют с использованием манометра, установленного на воздушной трубе у устья скважины, по формуле:

$$h_g = h_c + IO(P_n - P_p)$$

где: h<sub>g</sub> - глубина динамического уровня, м;

h<sub>c</sub> - глубина статического уровня, м;

P<sub>n</sub> - пусковое давление, атм.;

P<sub>p</sub> - рабочее давление, атм.;

Удельный расход сжатого воздуха (в м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> раствора) ориентировочно рассчитывается по формуле:

$$V_0 = \frac{h}{c \times \lg \frac{h(k-1) + 10}{10}}$$

где: h - высота подъема жидкости;

k - коэффициент погружения в долях ед.;

c - эмпирический коэффициент, значение которого определяется по табл.9.5

Таблица 9.5

**Значения коэффициентов k и c**

<i>k</i>	2,85	2,50	2,20	2,00	1,80	1,70	1,65
<i>c</i>	13,6	13,1	12,4	11,5	10,0	9,0	8,0

Насосный раствороподъем наиболее успешно применим в откачных скважинах, пробуренных на участках, где отсутствует интенсивная кольматация фильтров и прифильтровых зон.

Откачная скважина должна соответствовать требованиям следующих технических условий:

- конструктивные элементы скважин должны быть коррозионно - устойчивыми по отношению к 5,0-10%-ному раствору серной кислоты. Температура откачиваемого раствора в скважине при эксплуатации насосов не должна превышать 50°. Значение сухого остатка раствора должно находиться в пределах 4,0-20,0г/л;

- эксплуатационная колонна не должна иметь вмятин, трещин, разрывов и других нарушений;

- ось скважины должна быть прямолинейной - зенитное отклонение оси скважины от вертикали не должно превышать 1° на 100 м ее глубины;

- внутренний диаметр эксплуатационной колонны скважин должен быть при диаметре насосов 4 дюйма не менее 110 мм, при диаметре насосов 6 дюймов - 160 мм;

- значение дебита скважины должно находиться в рабочей области производительности эксплуатационного насоса. При этом содержание механических примесей в откачиваемых растворах должно быть не более 0,1 г/л, допускается кратковременное содержание механических примесей до 1 г/л.

Подбор насосных агрегатов для скважин выполняется для каждого блока индивидуально на стадии проектирования.

Тип насосного агрегата применяемого для раствороподъема зависит от глубины залегания статического уровня и водоотдачи рудоносного горизонта, (дебита скважины).

Порядок выбора насоса следующий:

- определяется глубина установки насоса;

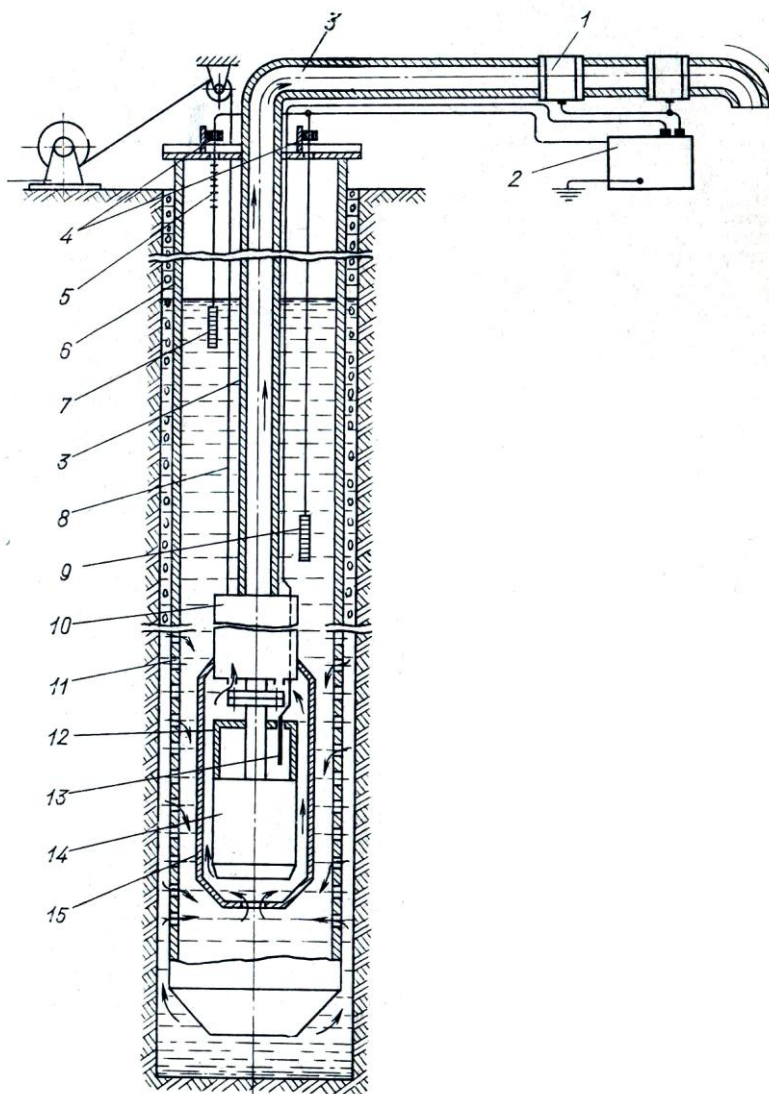
- определяется минимальная высота столба жидкости над насосом, динамический уровень водоносного горизонта и максимальное понижение;

- по удельному дебиту(*q*) и максимальному понижению(*S*) определяется дебит скважины (*Q*) по формуле ( $Q=q \cdot S$ );

- по дебиту скважины и понижению подбирается производительность и напор насосного агрегата;

- далее выбирается марка насоса и фирма производитель.

Применение погружных насосов привело к улучшению технического состояния скважин при их сооружении и эксплуатации. На рис. 9.13 приведена схема установки УЭЦНК4 – 100 – 80.



**Рис.9.13. Схема установки УЭЦНК 4 – 100 -80:**

1 – датчик протока; 2 – станция управления; 3 – труба водоподъема ПВП 40X3,7; 4 – стойка с регулировочными винтами; 5 – мерные метки на кабеле; 6 – обсадная труба ПВП 140X12,0; 7 – электрод верхнего уровня; 8 – трос (нержавеющая сталь); 9 – электрод нижнего уровня; 10 – насос; 11 – фильтр скважины; 12 – компенсационный стакан электродвигателя; 13 – электрод контроля защитной жидкости; 14 – электродвигатель; 15 – направляющий стакан (кожух) электродвигателя.

#### 9.4.8. Работы с растворами

**Приготовление рабочих растворов.** Растворы для закисления блоков готовятся в передвижных локальных закисляющих установках, в которых происходит смешение серной кислоты с пластовой водой до заданной концентрации. Пластовые воды предварительно проходят через пескоуловитель для частичного осветления. Однородность закисляющих растворов обеспечивается перемешиванием пластовых вод и серной кислоты сжатым воздухом. Приготовленные закисляющие растворы, в зависимости от рельефа местности и статического уровня, подаются в закачной коллектор и далее в закачные скважины самотеком или насосами. За качественным приготовлением закисляющих растворов наблюдение ведет оператор участка. Контроль до заданной концентрации серной кислот осуществляется приборами

КИПиА, за правильность показаний которых несет ответственность служба КИПиА цеха. Общую ответственность за режим закисления блоков несет технолог цеха.

Приготовление рабочих растворов проводится следующим образом. Маточники сорбции, имеющие остаточную кислотность ( $\text{pH} \approx 2$ ), после сорбционного передела доукрепляются серной кислотой до заданной концентрации.

Доукрепление производится в отстойнике, который служит одновременно и уловителем твердых механических взвесей (илы и разрушенные частицы ионообменной смолы являются причиной механической кольматации скважин).

Наблюдение за правильным приготовлением рабочих растворов ведет оператор. Контроль за заданной кислотностью ведется приборами КИПиА. Общую ответственность за режимом приготовления выщелачивающих растворов несет технолог цеха.

**Осветление продуктивных растворов.** Для обеспечения нормального процесса ПВ и бесперебойной, работы сорбционных напорных колонн (СНК) продуктивные раствора осветляются от механических твердых взвесей в отстойниках.

Допустимое содержание твердых взвесей в растворах должно быть не более 20 мг/л. Отстойники сооружаются в грунте и покрываются кислотостойким гидроизолирующим материалом. Объем отстойников определяется в зависимости от производительности участков. Осветленные растворы насосами подаются на сорбционный передел.

**Транспортировка растворов.** Продуктивные растворы, поднятые из откачных скважин, транспортируются в отстойник по фанерным трубам марки Ф1 ГОСТ 7017-76 или по полиэтиленовым трубам ГОСТ 18599-73 ПНП "Л", самотеком или насосом в зависимости от рельефа местности. Сечение труб выбирается в зависимости от часовой производительности блока, участка, поля.

Из отстойника раствор перекачивается насосами по трубам из нержавеющей стали ГОСТ 9941-70 на сорбционный передел. Маточники сорбции транспортируются по коллектору из нержавеющей стали труб ГОСТ 9941-70 на узел приготовления закачных растворов, откуда, после доукрепления серной кислотой и отстаивания от механических примесей, насосами или самотеком подаются в закачной коллектор, смонтированный из полиэтиленовых труб ПНП ГОСТ 18599-73.

## 9.5. Эксплуатационные работы

Отработка эксплуатационных блоков методом ПВ подразделяется на три этапа:

- подготовка блоков к добыче металла;
- отработка блоков;
- отключение (погашение) блоков с выводом их из цикла ПВ.

Исходным объектом извлечения урана из недр в условиях ПВ является неподвижный скелет, образованный смесью песчаника на глинистом цементе и песка различного гранулометрического состава.

Урановая минерализация в рудовмещающем горизонте распределена крайне не равномерно, как в плане, так и в разрезе.

Рудообразующие минералы, урановые черни находятся на поверхности минералов и частиц так и внутри них.

В этой связи в зависимости от состава вмещающих пород применяют тот или иной способ извлечения урана из недр.

Добыча урана из недр выполняются по нескольким схемам выщелачивания:

1. **Сернокислотное выщелачивание** проводится на рудных залежах с общей суммой карбонатов во вмещающих породах в пересчете на  $\text{CO}_2$  менее 1,5 %,

Извлечение урана проводится раствором серной кислоты с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,6-8,0 г/л в товарном растворе и концентрацией кислоты 10,0-20,0 г/л на закачке.

При сернокислотном выщелачивании достигается наиболее полное извлечение металла, т.к. растворы серной кислоты свободно проникают в поры и даже внутрь частиц.

Растворы серной кислоты выщелачивают  $U^{+6}$  не соизмеримо быстрее, чем  $U^{+4}$ , для перевода, которого в раствор нужны сильные окислители.

Наиболее эффективный окислитель это трех валентное железо  $Fe^{+3}$ . Выщелачивание наиболее эффективно при содержании  $Fe^{+3}$  более 0,5 г/л.

**2. Миниреагентное выщелачивание** проводится на рудных залежах с общей суммой карбонатов во вмещающих породах в пересчете на  $CO_2$  более 1,5 %.

Извлечение урана проводится бикарбонатным раствором, который образуется в рудном горизонте, при взаимодействии горной породы с 0,03-0,05 % раствором серной кислоты.

Миниреагентное выщелачивание более мягкое, протекает на границе раздела сред, проникновение окислителя и растворителя внутрь частиц затруднено.

При этом способе выщелачивание возможно только шестивалентного урана.

Окисление четырехвалентного до шестивалентного урана выполняется кислородом воздуха, техническим кислородом, гипохлоритом натрия или перекисью водорода.

**3. Слабокислотное выщелачивание**, концентрация серной кислоты 3,0-5,0 г/л, окислители:  $Fe^{+3}$ , пиролюзит и хлорат натрия.

**4. Бикарбонатное выщелачивание** осуществляется раствором бикарбоната аммония с концентрацией  $HCO_3^-$  1-3 г/л, окислители: кислород воздуха, технический кислород, гипохлорит натрия или перекисью водорода.

**Период подготовки блока к эксплуатации.** Период подготовки блока к добыче металла включает в себя бурение эксплуатационно-разведочных, технологических и наблюдательных скважин, обвязку и оснащение их поверхностными коммуникациями, оборудованием и контрольно-измерительной аппаратурой, а также стадию закисления рудовмещающего горизонта либо окисление руд кислородом воздуха или техническим кислородом.

**Бурение.** Бурение технологических, наблюдательных, эксплуатационно-разведочных и других скважин осуществляется согласно плана горных работ, утвержденному главным инженером, согласованным с горнотехнической инспекцией и председателем областного комитета охраны природы. План горных работ разрабатывается на основе проекта горноэксплуатационных работ, в котором оговариваются способы бурения, а также их конструктивные особенности.

При выполнении бурения необходимо учитывать и выполнять следующие основные положения:

- эксплуатационная разведка должна производиться в объемах, обеспечивающих (совместно с разведочным бурением) правильное расположение запроектированных технологических скважин в плане и разрезе, а также изучение вещественного состава пород и руд рудовмещающего горизонта с детальностью, позволяющем правильно подобрать режимы закисления и отработки эксплуатационных блоков;

- в случае, когда после бурения (или в процессе бурения) технологических скважин выявляются дополнительные данные, вызывающие необходимость изменения схемы расположения скважин в плане и разрезе, а также внесения в проектные конструкции скважин соответствующих изменений, должен составляться дополнительный проект, который согласовывается с соответствующими службами комбината и утверждается главным инженером комбината.

**Обвязка – скважин, блоков, участков поверхностными и подземными коммуникациями и транспортировка растворов.** Обвязку всех блоков и скважин для проведения добычных работ проводится в соответствии с проектом.

В обвязку включается: обвязка скважин, прокладка магистральных трубопроводов, сооружение ЛЭП и отстойников, строительство дорог, переходов и т. д.

Обвязка скважин включает:

- обвязку всех видов нагнетательных и разгрузочных скважин необходимыми трубопроводами;

- подводку труб к смесительным узлам для дозировки выщелачивающего реагента и установку кислотомера автономной подачи реагента в рабочие растворы;

- монтаж нагнетательных трубопроводов - магистралей к узлу сорбции и приготовления рабочих растворов;
- монтаж пескоуловителей - отстойников на основных магистралях откачных растворов;
- монтаж раствороподъемных (насосных или эрлифтных) установок на откачных скважинах;
- установку на каждой технологической и наблюдательной скважине, а также на основных откачных и закачных магистралях расходомеров для определения дебитов и приемистости скважин, рядов скважин, эксплуатационных блоков и участков.

**Прокладка магистралей (транспортировка растворов).** Продуктивные растворы, поднятые из откачных скважин, транспортируются в отстойник по трубам марки ПВХ 195\*11,5, по полиэтиленовым трубам ГОСТ 18599-73 ПНП "Л", или нержавеющей трубой ГОСТ 9941-70 самотеком или насосом в зависимости от рельефа местности. Сечение труб выбирается в зависимости от часовой производительности блока, участка, поля.

Из отстойника раствор перекачивается насосами по трубам из нержавеющей стали ГОСТ 9941-70 на сорбционный передел.

Маточники сорбции транспортируются по коллектору из нержавеющей стали трубой ГОСТ 9941-70 на узел приготовления закачных растворов, откуда после доукрепления серной кислотой и отстаивания от механических примесей, насосами или самотеком подаются в закачной коллектор, смонтированный из полиэтиленовых труб ПНП ГОСТ 18599-73, ПВХ 195\*11,5 или нержавеющей трубой ГОСТ 9941-70.

Для предотвращения замерзания растворов в зимнее время все трубопроводы: магистральные (закачные и продуктивные), блочные (закачные и продуктивные) обваловываются местным грунтом, высота обваловки не менее 0,6 м

**Прочие сооружения.** Кроме обвязки скважин и прокладки трубопроводов к обвязочным работам относится сооружение ЛЭП, отстойников и перекачных узлов, автодорог, переходов, ограждений и других внутренних коммуникаций.

Конструктивное решение основных узлов и оборудования эксплуатационных блоков и участков осуществляется по проектам.

**Подготовка рудного блока к эксплуатации.** Подготовка рудного блока к эксплуатации включает закисление рудовмещающего горизонта растворами серной кислоты ( для руд с суммарным содержанием  $\text{CO}_2$  менее 1,5%) и окисление руд кислородом (для руд с суммарным содержанием  $\text{CO}_2$  менее 1,5%).

**Закисление.** Период времени, необходимый для создания в рудовмещающем горизонте геохимической и гидрогеологической обстановки, обеспечивающей процесс отработки металла методом ПВ, что в общем случае (в рудах и породах с малой карбонатностью – менее 1,5% по  $\text{CO}_2$  и равномерной их проницаемостью в плане и разрезе) происходит при pH 2-3, поскольку вытеснение пластовых вод в эксплуатационном блоке, как правило, носит не "поршневой", а рассредоточенный (дисперсионный) характер: наиболее быстро закисляются пропластки рудовмещающего горизонта с большими коэффициентами фильтрации и меньшей карбонатностью, рудовмещающий горизонт закисляется неравномерно.

В блоках с повышенной карбонатностью (более 1,5 %  $\text{CO}_2$ ) выщелачивание металла при pH = 5-6 происходит в течение длительного периода (до 1-2 лет), при этом извлечение металла достигает 40-50 %.

В указанных условиях окончание стадии закисления определяется условно, поскольку она сливается со стадией отработки блока (полное закисление эксплуатационного блока со снижением pH до 2-3 нередко достигает при 30-50 и более % отработки запасов блока).

Окончанием процесса закисления эксплуатационного блока принимается появление в большинстве откачных скважин блока продуктивных растворов концентрации урана примерно 10,0 мг/л.

В зависимости от морфологических, геотехнологических и гидрогеологических условий залегания рудных залежей должны применяться дифференцированные режимы закисления и подачи закачных растворов в эксплуатационные блоки:

- руды и вмещающие их породы с малым содержанием карбонатов (до 1,5% по  $\text{CO}_2$ ) закисляются растворами с концентрацией кислоты 15-20 г/л;

- руды и вмещающие их породы с повышенной карбонатностью более 1,5%  $\text{CO}_2$  закисляются растворами с концентрацией серной кислоты 10-15 г/л;

- в отдельных случаях (в случаях предварительного закисления вновь подготовленного к обработке эксплуатационного блока за счёт проникновения в него растворов из соседних отработываемых блоков и появления в большинстве его откачных скважин продуктивных растворов) отработка блока может быть начата без стадии закисления.

Подача закачных растворов в эксплуатационные блоки на стадии закисления в зависимости от системы отработки осуществляется различными способами – активным, пассивным, пульсирующим и с реверсированием.

При **активном способе** подача кислых растворов в закачные скважины производится одновременно с непрерывной откачкой пластовых вод из откачных скважин, при этом необходимо строго соблюдать общий баланс растворов, т.е. в рудовмещающий горизонт каждого блока и участка в целом должно подаваться столько же растворов, сколько откачивается.

В этот период необходимо строго следить за приемистостью закачных скважин и дебитом откачных скважин путем обеспечения их своевременной чистки.

Концом процесса закисления при такой подаче растворов считается появление в большинстве скважин продуктивных растворов.

При **пассивном способе** закисления блока производится подача рабочих растворов в предварительно пробуренный ряд откачных скважин (еще до бурения рядов закачных скважин) путем свободного налива или под соответствующим давлением. После завершения бурения и обвязки рядов закачных скважин и появления в них передового фронта продуцирующих растворов закисление блока считается законченным.

Способ позволяет ускорить подготовку блока путем совмещения во времени закисления с разбуриванием закачных рядов, исключить откачку непродуктивных растворов и снизить кольматационные явления в откачных скважинах;

При пассивном способе закисления необходимо следить за количеством подаваемого раствора в откачные скважины.

Объем закисляющего раствора ( $V$ ), поданного в ячейку скважин, определяется по формуле:

$$V=S \cdot M_3 \cdot n,$$

где:  $S$ - площадь ячейки,  $M_3$  – эффективная мощность,  $n$ - пористость вмещающих пород, равная 0,2.

Время закисления ( $\tau$ ) определяется по формуле:

$$\tau = V/q,$$

где:  $V$  – объем закачки;  $q$ - приемистость откачной скважины на стадии закисления.

Наблюдение за движением фронта закисляющих растворов проводят путем отбора проб из наблюдательных и закачных скважин.

Закисление прекращается при снижении рН пластовых вод в закачных скважинах до рН 2,5-3,5.

При **пульсирующем режиме** подачи рабочих растворов, применяемой при однорядной системе отработки узких (до 50 м) в плане залежей или отдельных небольших по площади изолированных рудных тел, обеспечивающих расстояние от центра закачки до границы рудного тела 20-25 м, закисление блока производится через универсальные скважины, работающие попеременно в режиме закачки-откачки. При этом закисление блока считается законченным, когда в наблюдательных скважинах, пробуренных вдоль контура отработываемых залежей появляются рабочие растворы с рН < 4.

Реверсирование потока рабочих растворов на стадии закисления должно производиться преимущественно в эксплуатационных блоках, разбуренных продольной прямоугольной системой скважин.

Закисление блока при реверсировании потока растворов считается завершенным, если в наблюдательных скважинах, пробуренных между рядами откачных и закачных скважин, кислотность рабочих растворов (рН) достигла 2,5-3,0, при этом рН откачных растворов в закачных рядах должен быть не выше 5,5-6,0.

Из изложенного видно, что методика закисления эксплуатационных блоков должна определяться в зависимости от природных условий залегания рудных залежей и схем расположения технологических скважин.

Режимы закисления эксплуатационных блоков и способы подачи в них рабочих растворов должны оговариваться в проектах эксплуатационных работ, а также в паспортах отработки блоков.

Без утверждения проекта отработки блока, его закисление категорически запрещается.

**Период отработки блоков.** Период отработки эксплуатационных блоков подразделяется на две стадии - активное выщелачивание и довыщелачивание блока.

**Стадия активного выщелачивания** представляет собой процесс массового перехода металла в раствор и перенос его продуцирующими растворами к разгрузочным скважинам, при этом концентрация кислоты в рабочих растворах устанавливается в зависимости от карбонатности руд и вмещающих их пород.

**Общие положения при активном выщелачивании.** Выщелачивание металла осуществляется обратными растворами, доукрепленными после процесса сорбции, а также доукрепленными непродуктивными растворами, откачиваемыми из закисляющихся блоков. Как и в процессе закисления блоков, в период активного выщелачивания особенно строго должно соблюдаться гидродинамическое равновесие (баланс растворов) как по отдельным эксплуатационным блокам, так и по участку в целом. В этом случае система скважин блоков и участков работает в стационарном режиме фильтрации, обеспечиваются максимальная локализация зоны циркуляции растворов в плане и в разрезе рудной залежи, минимальное разубоживание продуктивных растворов.

При отрицательном балансе растворов (откачка превышает закачку) продуктивные растворы разубоживаются за счет привлечения пластовых вод из безрудной (законтурной) части рудовмещающего горизонта; при положительном балансе (закачка превышает откачку) происходит утечка рабочих растворов за пределы рудных залежей, что приводит к потерям металла и повышенным расходам выщелачивающего реагента.

Кроме того, при отрицательном или положительном дебалансе растворов в эксплуатационных блоках создаются условия для перетекания и рабочих, и продуктивных растворов из блока в блок, что, кроме удлинения путей движения продуцирующих растворов (а следовательно и увеличения сроков отработки блоков) в пределах эксплуатационного участка, осложняет контроль за процессом ПВ и делает практически невозможным поблочный учет добычи металла.

Указанные выше нежелательные последствия нарушения баланса откачки-закачки рабочих растворов, могут быть исключены путем создания в эксплуатационном блоке и на участке локальной (для блока) и общей (для участка) депрессионных воронок с заданным гидравлическим уклоном.

Величина депрессионной воронки устанавливается расчетным путем для каждого конкретного блока и участка в зависимости от их размеров, фильтрационной способности руд и пород рудовмещающего горизонта, интенсивности откачки-закачки пластовых вод и рабочих растворов, и др.

Так, например, в средних природных условиях отработки эксплуатационных участков (коэффициент фильтрации рудовмещающего горизонта 5-6 м/сут, ширина залежи 300 м., сеть скважин 50×25 м, дебит и приемистость скважин соответственно 5-6 и 3-4 м<sup>3</sup>/час) оптимальная величина гидравлического уклона по участку составляет 0,02.

Особенно важным при отработке эксплуатационных блоков является соблюдение заданного режима работы откачных и закачных скважин, обеспечивающих равномерную по площади блока подачу закачных и откачных растворов, что может быть достигнуто следующими основными способами:

- расчетным соотношением и распределением по площади эксплуатационного блока откачных и закачных скважин в соответствии с их дебитами и приемистостью;
- строгим соблюдением заданных дебитов и приемистости скважин путем их регулирования, а также своевременными чистками как обычными прокачками, так и в случае необходимости, химической обработкой;
- своевременным восстановлением (ремонт) технологических скважин, а также бурением новых, взамен выведших из строя;
- бурением дополнительных технологических скважин в участках эксплуатационного блока, в которых дебиты и приемистость этих скважин оказываются минимальным в результате интенсивной кольматации фильтров и прифильтровых зон.

Выполнение указанных выше работ является одной из основных из обязательных задач эксплуатационной службы предприятия, так как неравномерная по площади проработка эксплуатационного блока вызывает следующие основные последствия:

- приводит к неравномерному выщелачиванию металла в блоке и оставлению целиков, выявление которых как на площади блока, так и особенно участка, требует неоправданно больших затрат на контрольное бурение;
- увеличение сроков отработки блока в целом из-за более длительной отработки его отдельных частей;
- увеличение удельного расхода кислоты и показателя Ж:Т, снижение концентрации металла в продуктивных растворах и, как следствие из этого, повышенные расходы электроэнергии, сжатого воздуха, кислоты и других материальных и денежных затрат на единицу выпускаемой продукции.

Гидродинамическое равновесие по отдельным скважинам, рядам скважин, эксплуатационным блокам и участкам поддерживается по данным расходомеров, пьезометров и другой контрольно-измерительной аппаратуры, установленной в точках измерения в соответствии с проектом работ, периодичность всех видов контроля (геологического, гидрогеологического, геофизического, технологического) изложена выше в соответствующих разделах инструкции.

**Доработка эксплуатационного блока или участка** – это период времени, относящийся к завершающей стадии работ по добыче металла, характеризующийся, как правило, резким снижением содержания металла в продуктивных растворах после отработки 70-80% запасов металла в недрах.

На этой стадии концентрация кислоты в рабочих растворах должна постоянно снижаться для руд с любой карбонатностью от 15-5 г/л вплоть до маточников. Маточными растворами завершается отработка блока путем вытеснения из рудовмещающих водоносных горизонтов продуцирующих растворов с повышенной кислотностью.

В этот период не рекомендуется поднимать производительность блока по откачке с целью предотвращения подтягивания его в контур растворов из соседних блоков.

Категорически запрещается отключать отдельно откачные и закачные скважины в пределах блока из системы непрерывной эксплуатации по причине низкого содержания металла в откачных растворах. Отключение откачных или закачных скважин из общей системы блока осуществляется только после проведения анализа хода отработки блока (степени обработанности блока, участка, данных нейтронного каротажа в районе отключаемых скважин и т.д.) и составления соответствующего акта, утверждаемого главным инженером предприятия.

Отработку блока или участка следует считать завершённой при устойчивом снижении концентраций, металла ниже бортового.

**Период отключения (погашения) блоков.** Эксплуатационный участок после погашения его запасов подлежит ликвидации. Основными показателями завершения отработки запасов блоков участка являются: необратимое снижение содержания полезного компонента в добываемых растворах ниже установленной величины бортового содержания при соблюдении принятой технологии ПВ, а также количество металла, извлеченного из его недр.

После завершения отработки на участке и блоке в обязательном порядке производится выборочное контрольное бурение и организуется комплекс гидрогеологических и геофизических исследований, имеющих своей целью:

- подтверждение полноты отработки участка;
- выделение площадей с сохранившимися в недрах продуктивными растворами;
- определение степени зараженности водоносных горизонтов кислыми растворами и металлом;
- изучение процесса естественного раскисления подземных вод;
- определение степени загрязнения водоносных горизонтов за пределами участка под влиянием естественного потока подземных вод.

Объемы этих работ определяются специальным разделом проекта горно-эксплуатационных работ.

Совокупность показателей: количество извлеченного металла, содержание металла в добываемых растворах, результаты контрольного бурения гидрогеологических и геофизических исследований служат основанием для ликвидации участка.

При этом должны выполняться требования "Санитарных правил консервации, ликвидации и междуведомственной передачи предприятий по добыче и переработке радиоактивных руд", утвержденные министерством здравоохранения Республики Узбекистан, "Норм радиационной безопасности" (НРБ), "Основных санитарных правил работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующего излучения (ОСП)", "Правил безопасности при транспортировании радиоактивных веществ" (ПБТРВ).

#### **9.6. Окисление рудовмещающих горизонтов газообразными окислителями**

В качестве газообразных окислителей используют кислород воздуха и технический кислород.

Первый вариант - окисление руд путем подачи в пласт кислорода воздуха. Нагнетание сжатого воздуха (НСВ) проводится в технологические скважины (откачные и закачные).

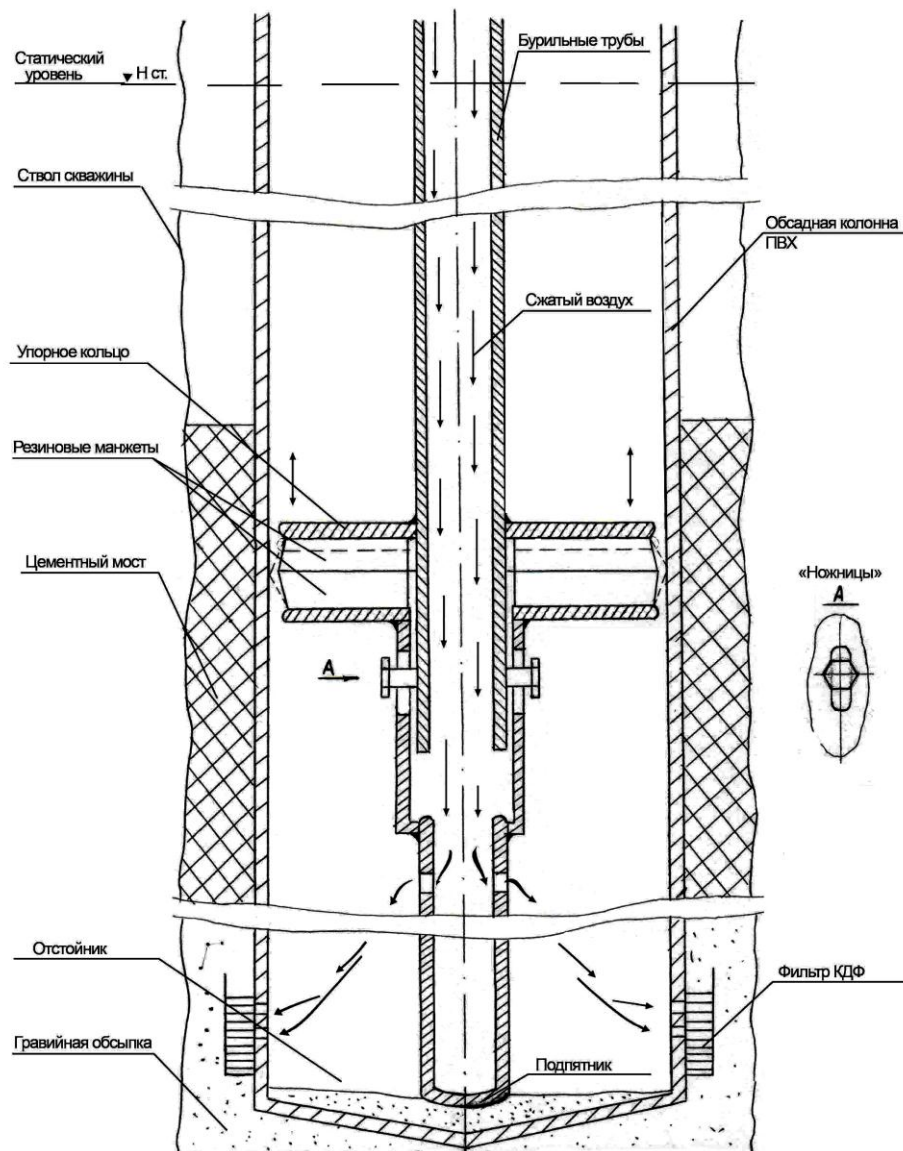


Рис. 9.14. Пакер

Время и давление нагнетания сжатого воздуха определяется из условий залегания рудного тела. Основные определяющие параметры это: глубина залегания, напор на кровлю продуктивного горизонта, положение статического уровня. Технические параметры определяющие возможность проведения НСВ: давление и производительность компрессора, конструкция технологической скважины, площадь технологической ячейки, открытость фильтра, качество освоения скважины.

Для предотвращения разрушения обсадной колонны, воздух в откачные скважины нагнетается через пакерующее устройство - пакер. Пакер (рис.9.14) состоит из двух подвижных в осевом направлении относительно друг друга частей. Верхняя часть пакера снабжена верхним упорным кольцом, которое крепится к воздухоподающей трубе и упорными ограничителями, которые также закреплены на воздухоподающей трубе. Нижняя часть пакера снабжена отверстиями для выхода сжатого воздуха, нижним упорным кольцом, закреплённым на воздухоподающей трубе, отфрезерованными отверстиями, обеспечивающими возможность перемещения двух подвижных в осевом направлении относительно друг друга частей. Распорно - изолирующая манжета размещена между верхним и нижним упорными кольцами.

Пакер соединяется с буровым снарядом, одновременно выполняющего роль воздухоподающей трубы, при помощи стандартного бурового замка. Пакер соединяется с подпятником при помощи стандартного бурового замка.

Пакер работает следующим образом: после спуска бурового снаряда с пакером в технологическую скважину, подпятник упирается в отстойник. Упорные ограничители после осевого смещения верхней части пакера упираются о нижнюю кромку отфрезерованных отверстий, тем самым фиксируют рабочий ход двух подвижных частей пакера. За счёт веса бурового снаряда происходит перемещение верхнего упорного кольца, что вызывает деформацию резиновых манжет. При этом наружная образующая резиновых манжет раздвигается до упора во внутреннюю поверхность обсадной колонны и герметизирует скважину.

После этого по колонне бурильных труб в воздухоподающую трубу от компрессора нагнетают сжатый воздух. Через отверстия трубы и фильтр скважины сжатый воздух поступает в рудный пласт для окисления.

Время НСВ ( $\tau$ ) определяется по формуле.

$$\tau = S \cdot M_3 \cdot n \cdot 1,2 / q,$$

где:  $S$  – площадь ячейки;

$M_3$  – эффективная мощность горизонта;

$n$  – пористость;

1,2- коэффициент, учитывающий растекание, равное 20,0%;

$q$  – объем поданного воздуха, м<sup>3</sup>/час.

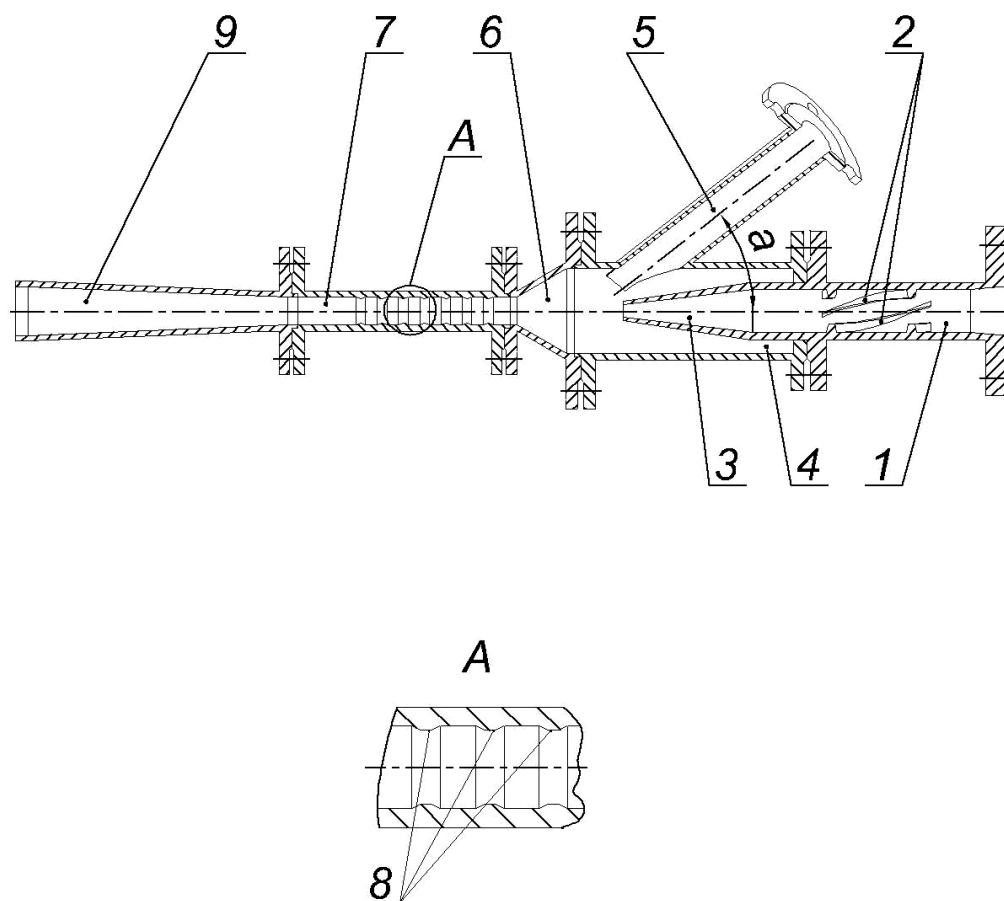


Рис.9.15. Эжектор

Наилучшие результаты получены при производстве НСВ в одну скважину. При групповом НСВ остаются целиковые зоны из-за не равного распределения давления и др.

Второй вариант. Эжекционная подача кислорода атмосферного воздуха. Эжектирование возможно как в активном, так и в пассивном режиме. Типоразмер эжектора подбирается в зависимости от технических условий: давления нагнетающего насоса и производительности по растворам. Схема эжектора представлена на рис. 9.15.

Третий вариант. Окисление руд выполняется техническим кислородом. Кислород подается вместе с закачными растворами методом эжекции из баллонов высокого давления.

Эжектор состоит из цилиндрической части сопла (1), криволинейных ребер (2), суживающейся части сопла (3), цилиндрической части приемной камеры (4), патрубка для ввода газообразного окислителя (5), располагающегося под углом  $\alpha$  к оси и тангенциально к поверхности приемной камеры (4), конической части приемной камеры (6), камеры смешения (7) с кольцевыми скругленными выступами (8) и диффузора (9).

Устройство работает следующим образом, выщелачивающий раствор под давлением подается в цилиндрическую часть сопла (1), где под влиянием криволинейных ребер (2) потоку задается вращение, при подходе к суживающейся части сопла (3) вращение незначительно замедляется, а линейная скорость, по мере продвижения к выходу увеличивается. В цилиндрической части приемной камеры (4), благодаря высокой скорости струя жидкости увлекает с собой поступающий через патрубок (5) газообразный окислитель, после чего поток попадает в камеру смешения (7) и далее в диффузор (9), где происходит повышение давления. На участке камеры смешения, где расположены кольцевые скругленные выступы, происходит смешивание выщелачивающего раствора с газообразным окислителем.

### **9.7. Охрана недр и окружающей среды**

К мероприятиям по охране недр и окружающей среды при разработке месторождении методом ПВ относятся: охрана поверхности эксплуатационных участков, охрана воздушного бассейна, охрана поверхностных и подземных вод.

**Охрана поверхности эксплуатационных участков.** Химическое и радиоактивное загрязнение поверхности добычных участков ПВ обусловлено выбросами пульпы при чистке и прокачке скважин, а также проливами технологических растворов из трубопроводов и незагерметизированных эксплуатационных скважин. При этом наиболее токсичны пульпы. Кроме того, возможны единичные аварийные проливы концентрированных серной и азотной кислот, которые необходимо немедленно зачистить и засыпать инертным грузом, а загрязненный материал захоронить в специально отведенном месте.

Все технологические растворы, кроме концентрированных исходных кислот, а также пески, выносимые из скважин при прокачке, содержат естественные радиоактивные нуклиды (ЕРН).

Радиоактивное загрязнение поверхности добычных участков необходимо контролировать с помощью радиометра СРП 68-01 по мощности дозы гамма-излучения с частотой 1 раз в квартал и по суммарной удельной альфа-активности поверхностных грунтов на глубину до 5 см с частотой 1 раз в год. Замеры гамма-излучения и пробы поверхностного грунта (масса до 200 г) отбираются в характерных направлениях: ряды эксплуатационных скважин, середины междурядий (параллельно по рядам), а также по трассам трубопроводов для продуктивных растворов. Кроме того необходимо визуально или прибором СРП 68-01 выделять участки выбросов пульпы и аварийных проливов продуктивных растворов.

В рядах эксплуатационных скважин замеры и пробоотбор необходимо выполнять:

- на расстоянии 1 м от каждой скважины; один замер либо по оси ряда, либо в направлении стока пролитых растворов (если это имело место);
- на расстоянии 2 м от каждой, скважины по аналогии с вышеуказанными;
- посередине между соседними скважинами.

Рекомендуемая густота замеров и пробоотбора в междурядьях - 15-20 м. Такая же сетка контроля должна быть выполнена по трассам магистральных трубопроводов для продуктивных растворов, участков выбросов пульпы и аварийных проливов.

На участках, где мощность дозы гамма-излучения превышает естественный фон более чем на 20 мкР/час, густоту замеров необходимо увеличить до 1 м, в зависимости от величины превышения уровня радиации. Оценка результатов измерения уровней гамма-излучения и пробоотбора производится путем сравнения их с предельно-допустимыми уровнями и концентрациями ЕРН, а также фоновыми величинами для данного района.

По результатам определений радиоактивного загрязнения поверхности составляются две карты в масштабе 1:1000:

- уровня гамма-излучений у поверхности земли;
- суммарной альфа-активности ЕРН в грунтах.

На картах следует выделять участки, где превышение уровня гамма-радиации над естественным фоном составляет более 20 мкР/час, а суммарная альфа-активность  $2 \cdot 10^{-7}$  к/кг для поверхностного слоя почвы.

До начала эксплуатационных работ на участках ПВ необходимо определить естественный уровень гамма-радиации данного района и отобрать пробы грунта в характерных местах, вблизи или непосредственно на производственных участках. Пробы грунта отбираются из поверхностного слоя почвы (0-5 см), с глубины 25, 50, 75 и 100 см - всего 5 проб в каждой точке. Сетка - равносторонний треугольник, длины сторон - 50 см. Пробы берутся по вершинам с помощью ручного бура или бороздовым способом из шурфов. Масса пробы - не более 200 гр.

Анализ проб на ЕРН по общей альфа-активности с глубин 25, 50, 75 и 100 см необходим для оценки степени загрязнения участков ИВ на момент вывода их из эксплуатации, рекультивации с последующей передачей в народное хозяйство.

Во избежание радиоактивного загрязнения поверхности добычных участков ПВ, расположенных на плодородных землях, ряды эксплуатационных скважин и трубопроводы для технологических растворов необходимо размещать в открытых траншеях глубинок не менее 1 м и шириной 4-5 м. Рядом с траншеями отдельно складироваться извлеченные из них почва и подстилающие грунты, которые в процессе эксплуатации не должны загрязняться ЕРН. При выполнении этих мероприятий рекультивация земель сведется к демонтажу, трубопроводов и столовников скважин, ограждению наблюдательных скважин и укладке на прежнее место почвы и подстилающих, грунтов. Это позволит с минимальными затратами вернуть ценные земли для сельскохозяйственного использования.

На месторождениях, расположенных в пустынных районах траншеи будут заноситься песком, сооружение их нецелесообразно.

**Охрана воздушного бассейна.** Воздушная среда, прилегающая к участку ПВ, может загрязняться долгоживущими альфа-аэрозолями вследствие ветровой эрозии производственных площадей, загрязненных ЕРН. Кроме того, в процессе чистки скважин образуется тонкодисперсный радиоактивный аэрозоль, разносимый ветром за пределы промышленного контура. Контроль за состоянием воздушной среды в районе производственной деятельности участка ПВ осуществляется с помощью установки ПБ-1, работающей за счет скоростного напора ветра, либо переносной воздуходувки с автономным питанием. Проба воздуха отбирается два раза в год в сухой и влажный период года. Место установки пробоотборников на расстоянии 50-100 м от границы участка ПВ с подветренной стороны, длительность экспозиции фильтра установки от 15 до 30 суток. После 4-х суточной выдержки (период, необходимый для полного распада короткоживущих нуклидов радона и горбка) производится радиометрический обсчет поверхности фильтра, и концентрация долгоживущих альфа-аэрозолей (к/л) определяется путем деления количества распадов на величину воздушного объема, аспирированного фильтром.

Результаты контроля оцениваются путем сопоставления измеренных концентраций с допустимыми, регламентируемыми "Нормами радиационной безопасности - 76 (НРБ-76) для наблюдаемой зоны".

**Охрана поверхностных и подземных вод.** Степень радиоактивного загрязнения поверхностных водоёмов и ирригационных систем определяется периодическим контролем химического и радиохимического состава водных проб. Частота пробоотбора 1-3 раза в квартал, в зависимости от дислокации водоёмов, ирригационных сетей и их развитости. Пробоотборные пикеты располагаются непосредственно у места возможной утечки технологических растворов, в 250 и 500 м от нее. Объем водной дроби. - не менее 1 л. Кроме того, на пробоотборных пикетах необходимо 1 раз в год отбирать пробы донного осадка. Масса пробы не менее 500 г. В пробах воды определяются металл, радий-226., торий-230, полоний-210, pH и SO<sub>4</sub> в пробах донного осадка - суммарная альфа-активность на сухую массу.

**Контроль радиоактивного загрязнения подземных вод.** Для изучения радиоактивного загрязнения подземных вод на участках ПВ оборудуются наблюдательные скважины. Определенную информацию о влиянии ПВ на подземные воды могут дать также скважины технического водоснабжения, пробуренные вблизи продуктивного контура, а также технологические скважины вновь вводимых участков (блоков). Методика отбора проб воды из наблюдательных скважин - общепринятая. Периодичность отбора - 1 раз в квартал. С целью получения более полной информации о загрязненности подземных вод необходимо дифференцировать контроль продуктивного и непродуктивных горизонтов.

**Контроль радиоактивного загрязнения подземных вод продуктивных горизонтов.** В процессе ПВ подземные воды продуктивных водоносных горизонтов в эксплуатационных участках загрязняются технологическими растворами, которые характеризуются низкими pH, повышенной концентрацией урана и других ЕРН. Изменения естественного гидродинамического режима, при этом, связаны с образованием депрессионной воронки. Менее ясен характер распространения радиоактивного загрязнения за контуром эксплуатационного участка, поэтому в процессе ПВ исследованию этого вопроса следует уделить особое внимание.

На месторождениях пластового типа наблюдательные скважины на продуктивные водоносные горизонты располагаются по профилям, пересекающим промышленные участки в направлении естественного потока подземных вод - число профилей не менее 2-3 для каждого участка. На каждом пределе за продуктивным контуром располагается по одной наблюдательной скважине, на расстоянии 20-30 м от крайних эксплуатационных. Если в пробах воды из этих скважин концентрация ЕРН превысит СДК, то в 20-30 м от них по естественному потоку необходимо пробурить ещё по одной наблюдательной скважине.

Размещать наблюдательные скважины в пределах промышленного контура не следует, так как после завершения, отработки для этих целей можно использовать эксплуатационные скважины (это условие не относится к наблюдательным скважинам, пройденным для контроля технологии ПВ).

**Контроль радиоактивного загрязнения подземных вод непродуктивных горизонтов.** На месторождениях пластового типа влияние ПВ на непродуктивные водоносные горизонты сказывается в пределах контура разработки и в основном связано с проникновением в них технологических растворов по неисправным эксплуатационным и разведочным скважинам и окнам в водоупорах. С целью контроля на участках ПЗ проходятся наблюдательные скважины на основные вышележащие водоносные горизонты. В отдельных случаях целесообразно оборудовать наблюдательные скважины и на нижележащий водоносный горизонт, когда мощность водоупора не превышает 10 м или в нем имеются гидрогеологические "окна".

Наблюдательные, скважины на продуктивные водоносные горизонты размещаются в пределах промышленного контура, на тех же профилях, что и наблюдательные на продуктивные горизонты, поскольку в пределах каждого месторождения подземные потоки ориентированы примерно одинаково.

Если в пробах воды концентрация ЕРН превышает СДК, то за пределами промышленного контура на этих профилях необходимо дополнительно оборудовать по одной наблюдательной скважине, на расстоянии 20-30 м. от крайней эксплуатационной скважины в направлении естественного потока подземных вод.

Вблизи установок для переработки технологических растворов необходимо контролировать радиоактивное загрязнение грунтовых вод. Для этого следует оборудовать наблюдательные скважины, расположив их на профилях, перпендикулярным контурам прудков или площадок технологических установок, ориентировочно 2 профиля для каждого прудка или площадки. На каждое профиле сооружается не менее двух скважин - в 10 и 20 м от уреза жидкости в прудке, или от участка возможного загрязнения.. Глубина заложения скважин - до первого водоносного горизонта; частота опробования - 1 раз в квартал.

## **ГЛАВА X. Переработка урановых растворов осадительными методами**

### **10.1. Общая характеристика осадительных методов**

Осадительные методы выделения урана из растворов нашли применение на следующих операциях:

- осаждение урана из карбонатных растворов от выщелачивания руд;
- осаждение урана из сернокислых растворов от выщелачивания руд (в отдельных случаях);
- осаждение урана из регенератов (десорбатов).

Объём растворов после выщелачивания урановой руды очень большой, а массовая концентрация урана меньше, чем в исходной руде. Следовательно, задача прежде всего сводится к выделению урана из раствора в осадок с максимально возможной полнотой осаждения. Обычно концентрация урана в растворе после осаждения не превышает 1 мг/л. Вторая задача заключается в подборе наиболее дешёвого реагента. В - третьих, необходимо учитывать селективность осаждения урана, которая сказывается на объёме и качестве образующихся осадков. И, наконец, необходимо подобрать такие условия осаждения, при которых образующийся осадок можно эффективно отделить от раствора.

Подробнее остановимся на подходах к решению последней из перечисленных задач.

С технологической точки зрения наиболее важными характеристиками осадков являются: скорость отстаивания и фильтрации, влажность, степень гидратации и др. Эти свойства осадков определяются в свою очередь крупностью составляющих его частиц, величиной удельной поверхности и объёмным весом.

Выделению сформированного осадка предшествуют три стадии процесса: вначале образуются термодинамически неустойчивые пересыщенные растворы, далее из растворов выделяются первичные агрегаты, а затем начинается рост кристаллов за счёт отложения на первичных агрегатов ионов и молекул осаждаемого вещества. Для получения кристаллических осадков следует создавать условия преимущественного протекания процесса роста кристаллов, одновременно снижая скорость образования новых центров кристаллизации.

Число образующихся в единице объёма центров кристаллизации пропорционально относительному пересыщению

$$N = K(C_1/C_2 - 1),$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности;  $C_1$  – фактическая концентрация вещества в растворе до начала кристаллизации;  $C_2$  – растворимость выпавшего в осадок вещества в данных условиях.

Из уравнения видно, что для получения крупнокристаллических осадков необходимо уменьшить значение  $C_1$  или (и) увеличить значение  $C_2$ . Этого можно достигнуть двумя приёмами: изменением физико-химических свойств системы или выбором метода выделения осадка из раствора.

Концентрацию вещества в растворе  $C_1$  можно уменьшить разбавлением раствора, подавлением диссоциации реагента – осадителя, добавлением в раствор вещества, связывающего один из ионов в комплексное соединение. На величину  $C_2$  в основном оказывают влияние температура осаждения, значение pH раствора и концентрация ионов в растворе. Повышение температуры раствора при выделении соединений, имеющих положительный температурный коэффициент растворимости, приводит к некоторому увеличению  $C_2$ . Это один из наиболее часто используемых и эффективных факторов для получения крупнокристаллических осадков.

Понижение pH раствора, как правило, приводит к увеличению растворимости осадка, что положительно сказывается на процессе кристаллизации. Однако при этом могут возрасти потери урана с маточными растворами. Концентрация ионов зависит от избытка осадителя и присутствия электролитов – примесей в растворе. Так как повышение концентрации соли ведёт к увеличению ионной силы раствора и соответственно к уменьшению коэффициента активности, то растворимость осадка в присутствии посторонних ионов увеличивается.

Рост кристаллов (последняя стадия процесса) определяется диффузионными факторами. Линейная скорость роста граней кристалла выражается уравнением

$$dl/dt = K \exp(-A/\ln C_1/C_2),$$

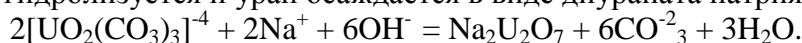
где  $l$  – линейный размер грани кристалла;  $\tau$  – время;  $K$  и  $A$  – постоянные, зависящие от температуры и характера кристаллизующегося вещества и раствора.

На практике для получения хорошо фильтрующихся осадков используют следующие методы:

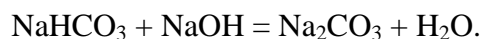
- разбавление исходных реагирующих веществ;
- хорошее перемешивание образующейся суспензии;
- циркуляция пульпы;
- подогрев растворов (пульп).

## 10.2. Осаждение урана из содовых растворов

**Разложение соли натрийуранилтрикарбоната.** Процесс осаждения урана из содовых растворов осуществляют с помощью едкого натра. При значениях  $pH \geq 11$  трикарбонатный комплекс урана гидролизуеться и уран осаждается в виде диураната натрия по реакции



Этой реакции предшествует превращение всегда присутствующего в растворе бикарбоната натрия в карбонат



Избыток щёлочи при осаждении составляет 5-10 г/л. Осаждение проводят при нагревании; при этом осадок получается более крупнокристаллический, хотя полнота осаждения урана меньше.

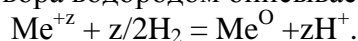
Количественно уран из содовых растворов щёлочью не осаждается, но это не имеет существенного значения, так как маточные растворы после барботаж через них углекислого газа вновь используют для выщелачивания свежей порции руды. В процессе карбонизации избыточный едкий натр превращается в соду.

Присутствие большого количества ванадия затрудняет процесс осаждения урана.

Этот метод используют на некоторых заводах, использующих карбонатную схему выщелачивания: на заводе «Биверлодж» (Канада) (рис.6.12), на заводе «Анаконда копер майнинг» (США) (рис.6.13) и на заводе «Рио Алголт майнз» (США) (рис.6.14).

**Кислотное разложение карбонатных растворов.** Подкисление карбонатных растворов до  $pH=3-4$  приводит к разрушению  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  и  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ . Получают кислые растворы, из которых аммиаком осаждают диуранат аммония. Недостаток способа – большой расход реагентов и необходимость проведения нескольких операций фильтрования. Этим методом осаждали уран на заводе «КАЭ» (США) (рис.6.15).

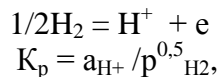
**Восстановительный метод осаждения урана из карбонатных растворов.** Восстановление катиона металла из раствора водородом описывается реакцией



Реакция протекает в том случае, если потенциал водорода меньше, чем электродный потенциал металла:

$$E_{\text{H}} < E_{\text{Me}}$$

Для реакции



где  $K_p$  – константа равновесия;

$a_{\text{H}^+}$  – активность ионов водорода  $\text{H}^+$ ;

$p_{\text{H}_2}$  – парциальное давление водорода  $\text{H}_2$ .

Отсюда равновесный потенциал водорода

$$E_{\text{H}} = 2,3RT/F \cdot \lg(a_{\text{H}^+} / p_{\text{H}_2}^{0.5}),$$

где  $R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град;

$T$  – абсолютная температура раствора,  $^{\circ}\text{K}$ ;

$F$  – число Фарадея, равное 96500 Кулонов.

Учитывая, что  $\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+})$ , имеем:

$$E_{\text{H}} = -2,3RT/F \cdot (\text{pH} + 1/2 \lg p_{\text{H}_2}).$$

Из полученного соотношения видно, чтобы изменить потенциал водорода в отрицательную сторону, необходимо повысить  $\text{pH}$  и (или) увеличить давление водорода. В практических условиях легче повысить  $\text{pH}$ . Кроме того, изменение  $\text{pH}$  на одну единицу эквивалентно изменению давления водорода в 100 раз.

Уранилтрикарбонатный комплекс восстанавливается водородом в водном растворе до двуокиси урана:



Восстановление комплекса  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  протекает с высокой скоростью в присутствии катализатора – порошка никеля. Скорость реакции не зависит от концентрации металла в растворе и пропорциональна давлению водорода в степени 1 (первый порядок по давлению водорода). Скорость процесса описывается уравнением:

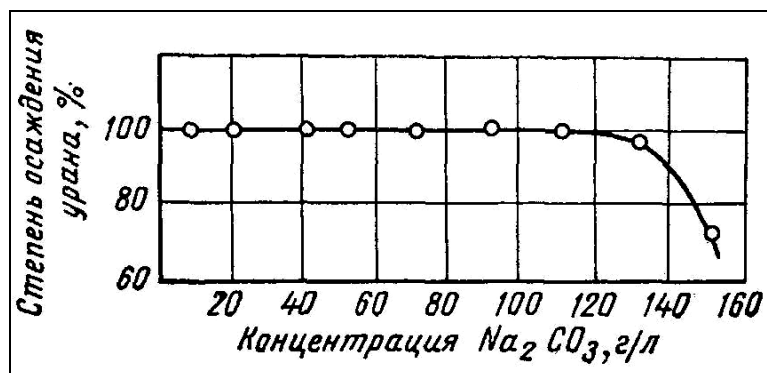
$$-d[\text{U}_3\text{O}_8]/dt = K \cdot S \cdot p_{\text{H}_2} \cdot \exp -9800/RT,$$

где  $[\text{U}_3\text{O}_8]$  – концентрация урана в растворе в пересчёте на  $\text{U}_3\text{O}_8$ ;

$S$  – поверхность никелевого катализатора,  $\text{см}^2/\text{л}$ .

При использовании в качестве катализатора порошка никеля были установлены следующие оптимальные условия восстановления: температура 140-150 $^{\circ}\text{C}$ , давление водорода 10 атм, концентрация соды до 50 г/л и количество никелевого катализатора 30-40 г/л. При этих условиях из растворов, содержащих 50-150 мг/л урана, за 2-4 часа степень извлечения составила 99%. Полученный продукт после его отстаивания и отделения тончайших фракций никеля содержал 24,82 % урана и 38,13 % никеля. Возникла проблема отделения катализатора от  $\text{UO}_2$ . Эта проблема не получила удовлетворительного решения, и поэтому было решено в качестве катализатора использовать  $\text{UO}_2$ . В результате экспериментов было установлено, что окись урана, полученная сухим способом, не имеет каталитических свойств. Если осадок  $\text{UO}_2$  хранился под водой в атмосфере водорода под давлением, он оставался активным катализатором.

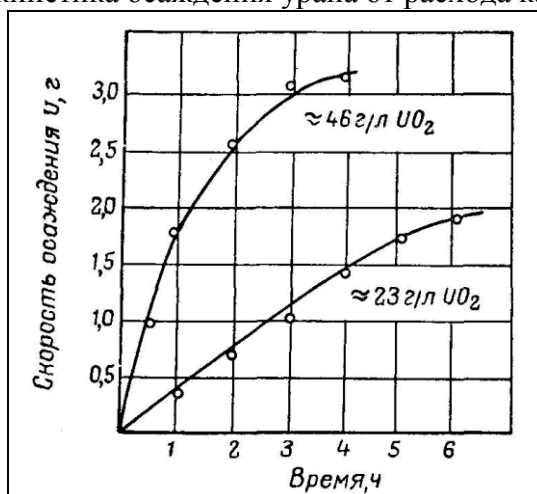
Влияние исходной концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на осаждение урана показано на рис.10.1.



**Рис.10.1. Влияние исходной концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на осаждение урана**  
(исходная концентрация U 1 г/л;  $t = 145^\circ\text{C}$ ; давление водорода 15 атм).

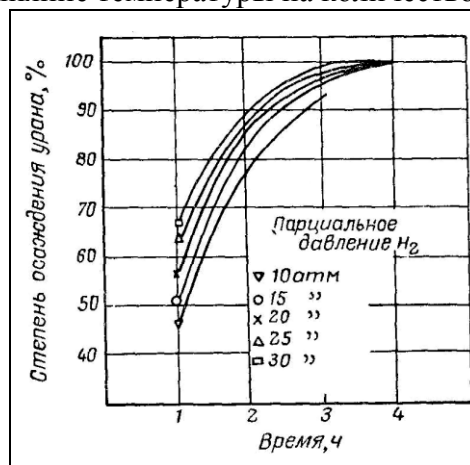
Из рисунка видно, что повышение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 120 г/л не оказывает влияние на полноту осаждения урана. Присутствие  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в широком диапазоне концентраций не оказывает влияния на скорость осаждения урана.

На рис.10.2 приведена кинетика осаждения урана от расхода катализатора  $\text{UO}_2$ .

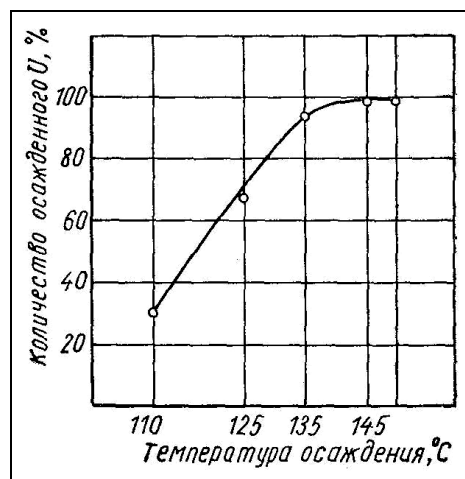


**Рис.10.2. Кинетика осаждения урана от расхода катализатора  $\text{UO}_2$ .**  
( $t = 145^\circ\text{C}$ ; давление водорода 15 атм).

На рис.10.3 приведены зависимости полноты осаждения урана при различных давлениях водорода, а на рис.4.10 – влияние температуры на количество осаждённого урана.



**Рис.10.3. Кинетика осаждения урана при различных давлениях водорода.**  
( $t = 145^\circ\text{C}$ ; расход катализатора  $\text{UO}_2$  – 23 г/л, исходная концентрация U 1 г/л).



**Рис.10.4. Влияние температуры на количество осаждённого урана**  
(расход катализатора  $UO_2$  – 23 г/л, исходная концентрация U 1 г/л, давление водорода 15 атм, время восстановления 4 ч).

Использование окиси урана в качестве катализатора по сравнению с никелем имеет следующие преимущества: существует возможность увеличения поверхности катализатора, который сам по себе является продуктом восстановления, а также устраняется проблема отделения продукта восстановления от катализатора.

### 10.3. Осаждение урана из регенератов (десорбатов)

Для осаждения урана из регенератов (десорбатов) ионного обмена применяют аммиак или едкий натр. В настоящее время этот метод используют на многих гидрометаллургических заводах, а также повсеместно на участках переработки продуктивных растворах на рудниках ПВ. Несмотря на кажущуюся простоту, процесс осаждения полиуранатов имеет свои особенности. При добавлении раствора аммиака или едкого натра к раствору соли уранила по мере повышения pH образуются гидроксоуранильные комплексы с различной степенью полимеризации (от мономеров до гексамеров). На степень полимеризации влияет как pH среды, так и концентрация урана в растворе. Общая формула этих комплексов может быть записана в виде  $UO_2[OUO_2]^{+2}_n$ , где n – изменяется от 1 до 6. В дальнейшем наряду с этим процессом происходит образование первичных частиц (зародышей) твёрдой фазы коллоидной степени дисперсности (размер частиц примерно  $30 \text{ \AA}^0$ ), несущих отрицательный заряд. Заключительная стадия гидролиза и полимеризации – агрегация коллоидных частиц и их седиментация, сопровождающаяся последующей перекристаллизацией. При добавлении раствора щелочи или аммиака к раствору сульфата, нитрата или хлорида уранила, как правило, осаждается не гидроокись уранила, а соответствующая соль урановой кислоты – так называемый диуранат или, точнее, полиуранат; pH среды при осаждении таких солей зависит от равновесной концентрации урана в растворе (табл.10.1).

Таблица 10.1

#### Зависимость pH среды при осаждении полиуранатов от концентрации урана в растворе

Концентрация урана, г/л	pH	Концентрация урана, г/л	pH
285	2,9	24	4,5
200	3,0	2,4	5,3
100	3,4	0,24	5,9
57	3,8	0,024	6,6
28,5	4,2	0,0024	7,2

Установлено, что рН среды при осаждении полиуранатов мало зависит от природы аниона исходной соли уранила и катиона осадителя. Из табл.10.1 видно, что для достижения полноты осаждения урана из раствора необходимо обеспечить достаточно высокое значение рН водной фазы в конце осаждения.

Изучение вещественного состава полиуранатов показало, что отношение К, Na, NH<sub>4</sub> к урану в осадках изменяется от 0,12 до 1. Каждому интервалу рН среды отвечает определённый состав выпадающего соединения (табл.10.2).

Таблица 10.2

**Зависимость состава осадков от рН среды при осаждении полиуранатов**

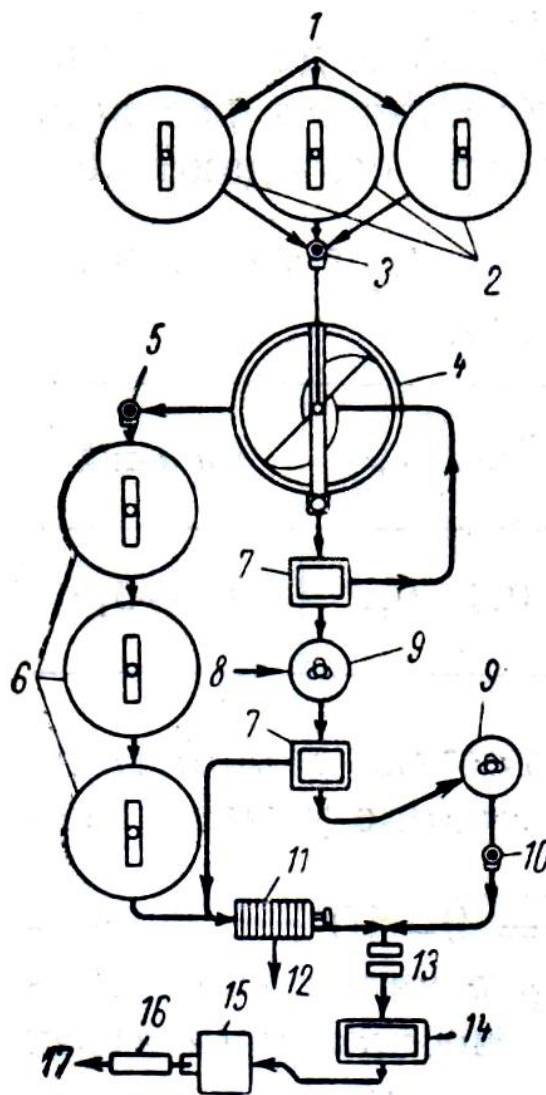
рН	Состав осадков	рН	Состав осадков
2,5-3	UO <sub>2</sub> (OH)NO <sub>3</sub>	7-9	Na <sub>2</sub> U <sub>4</sub> O <sub>13</sub> или (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
3-4	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3 UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	9-11	Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> или (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
4-5	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	12	Na <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> или (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>
6-6,5	Na <sub>2</sub> U <sub>7</sub> O <sub>22</sub> или (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>7</sub> O <sub>22</sub>		

Особенность процесса осаждения полиуранатов в том, что равновесие в системе устанавливается очень медленно, при этом концентрация урана в растворе уменьшается с ростом рН и во времени. При выдержке осадков наблюдается их гидролиз, вследствие чего состав осадков меняется: образуются более кислые соли. Определённые трудности возникают при попытках получить гидроокись уранила (урановой кислоты), как правило, образуются соединения, содержащие нитратный или аммиачный азот.

Выделение чистой гидроокиси уранила гидролитическим осаждением (например, действием раствора аммиака) невозможно из-за физико-химических особенностей происходящих при этом явлений (образования гидрооксокомплексов, их перезарядки и образования коллоидных частиц).

Присутствие нитрат - ионов в составе начальных продуктов осаждения обусловлено их адсорбцией на твёрдых частицах при образовании коллоидов.

На рис. 10.5 приведена схема цепи аппаратов осаждения урана из регенератов аммиаком, действующая на одном из американских заводов.



**Рис.10.5. Схема цепи аппаратов осаждения урана из регенератов аммиаком:**

1 – осветлённый регенерат; 2 – три реактора для осаждения; 3 – насос; 4 – сгуститель; 5 – центробежный насос; 6 – три промежуточных реактора для перемешивания; 7 – барабанный фильтр; 8 – вода; 9 – репульпатор; 10 – насос; 11 – фильтрпресс; 12 – хвосты; 13 – сушильные протвину; 14 – полочная сушилка; 15 – погрузочная воронка со шнековым питателем; 16 – барабаны для концентрата; 17 – склад концентрата.

Осаждение химического концентрата проводят аммиаком при температуре 60-80<sup>0</sup>С в три ступени. Наиболее крупные частицы осадка получаются, если значение рН по ступеням поддерживается равным 3,6-3,8; 4,5 – 4,7; 6,5 – 7. Продолжительность осаждения в зависимости от масштабов производства и применяемой аппаратуры изменяется от 1 до 6 ч. Маточные растворы после осаждения химического концентрата частично или полностью используются для приготовления растворов осадителя или после доукрепления азотной кислотой, нитратом аммония или серной кислотой – в качестве десорбирующего раствора.

#### **10.4. Осаждение урана из кислых растворов щелочами**

Осаждение урана из кислых продуктивных растворов от выщелачивания урановых руд щелочами в настоящее время практически нигде не производится. Это метод использовался на заре урановой промышленности. Основан этот метод на образовании труднорастворимых гидроокисей металлов (табл.10.3).

**Растворимость в воде, ПР гидроокисей металлов  
и рН осаждения**

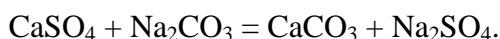
Гидро-окись	ПР t=25 <sup>0</sup> С	рН	Раствори- мость, г в 100 мл Н <sub>2</sub> О	Гидроокись	ПР t=25 <sup>0</sup> С	рН
Fe(OH) <sub>3</sub>	6,3·10 <sup>-38</sup>	2,0	2,1·10 <sup>-9</sup>	Th(OH) <sub>4</sub>	2,0·10 <sup>-50</sup>	3,5
Fe(OH) <sub>2</sub>	7,1·10 <sup>-16</sup>	5,5	4,4·10 <sup>-5</sup>	Ce(OH) <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-48</sup>	2,7
Al(OH) <sub>3</sub>	3,2·10 <sup>-34</sup>	4,1	2,3·10 <sup>-8</sup>	Ce(OH) <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-20</sup>	7,4
Ca(OH) <sub>2</sub>	6,5·10 <sup>-6</sup>	10,0	1,4·10 <sup>-3</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub>	6,3·10 <sup>-31</sup>	5,3
Mg(OH) <sub>2</sub>	7,1·10 <sup>-12</sup>	10,5	9,0·10 <sup>-4</sup>	Hg(OH) <sub>2</sub>	1,6·10 <sup>-23</sup>	2,0
Mn(OH) <sub>2</sub>	1,9·10 <sup>-13</sup>	8,5	2,0·10 <sup>-4</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0·10 <sup>-15</sup>	6,7
Pb(OH) <sub>2</sub>	7,9·10 <sup>-16</sup>	6,0	1,6·10 <sup>-2</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	1,4·10 <sup>-17</sup>	2,0
Cd(OH) <sub>2</sub>	5,9·10 <sup>-15</sup>	6,7	2,6·10 <sup>-4</sup>	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	4,0·10 <sup>-23</sup>	4,5
Cu(OH) <sub>2</sub>	8,3·10 <sup>-20</sup>	5,3				

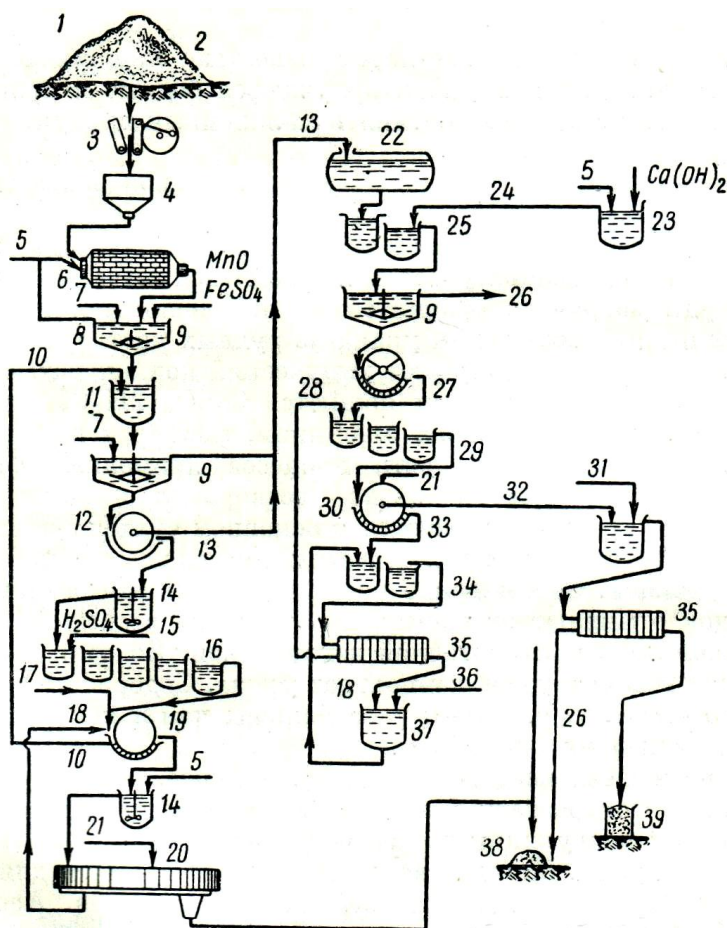
Количественное осаждение урана наблюдается при значениях рН = 6. Большинство примесей металлов осаждается совместно с ураном. Остаточная концентрация урана в растворе при щелочном осаждении не превышает 1-2 мг/л. При высокой концентрации комплексообразователей уран вообще не удаётся осадить.

На рис. 10.6 приведена схема цепи аппаратов осадительного передела рудных растворов.

По этой схеме уран выщелачивается серной кислотой в присутствии пиролюзита в две стадии. Кек отделяют от раствора фильтрацией. В результате получают раствор состава, г/л: урана – 3,5; сульфат – иона – 18-30; железа – 2-4; алюминия – 0,3-1,0; кремния – 0,5-1,0; фосфора – 0,1-0,2; кальция – 0,4-0,6. Из этого раствора осаждают уран известковым молоком при рН = 6,5 -7,0, который сгущают и фильтруют. Содержание урана в осадке составляет 10-20%.

Далее осадок обрабатывают содой при рН = 9-10 и температуре 60-80<sup>0</sup>С в течение 3 ч. Уран переходит в раствор в виде уранилтрикарбоната, а основная масса примесей, включая кальций, остаётся в осадке:





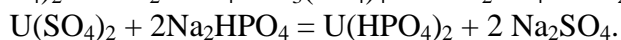
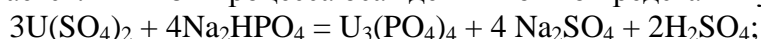
**Рис.10.6. Схема цепи аппаратов осадительного передела рудных растворов:**

1,2 – склады руды; 3 – дробилка; 4 – бункер; 5 – вода; 6 – измельчение; 7 – флокулянт; 8 – обратная вода; 9 – декантация; 10 – раствор; 11 – разложение; 12 – фильтры; 13 – раствор сульфата уранила; 14 – репульпация; 15 – пар; 16 – выщелачивание; 17 – клей; 18 – промывной раствор; 19 – фильтры; 20 – вторичный карусельный фильтр; 21 – промывная вода; 22 – сборный чан; 23 – приготовление известкового молока; 24 – известковое молоко; 25 – нейтрализация известью; 26 – сбросной (маточный) раствор; 27 – дисковые фильтры; 28 – маточный раствор; 29 – первичная содовая обработка; 30 – фильтр; 31 – едкий натр; 32 – раствор уранилтрикарбоната; 33 – первичные хвосты; 34 – вторичная содовая обработка; 35 – фильтры; 36 – сода; 37 – приготовление содового раствора; 38 – отвальные хвосты; 39 – уранат натрия.

Из содового раствора уран осаждают едким натром. Содержание урана в концентрате составляет 65-67 %. Извлечение урана из руды в химический концентрат составляет 94,5%. Недостаток схемы – сложность и высокий расход реагентов.

### 10.5. Осаждение урана из кислых растворов в виде фосфатных соединений

Осаждение урана в виде фосфатных соединений из кислых соединений возможно только для четырёхвалентного урана. При pH 4,1 растворимость соли  $U(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в пересчёте на уран составляет 0,1 мг/л. В присутствии алюминия эффективность осаждения фосфата урана резко снижается. Химизм процесса осаждения можно представить уравнениями



На рис. 10.7 приведена технологическая схема извлечения урана осадительным методом при переработке фторидских фосфоритов (США).

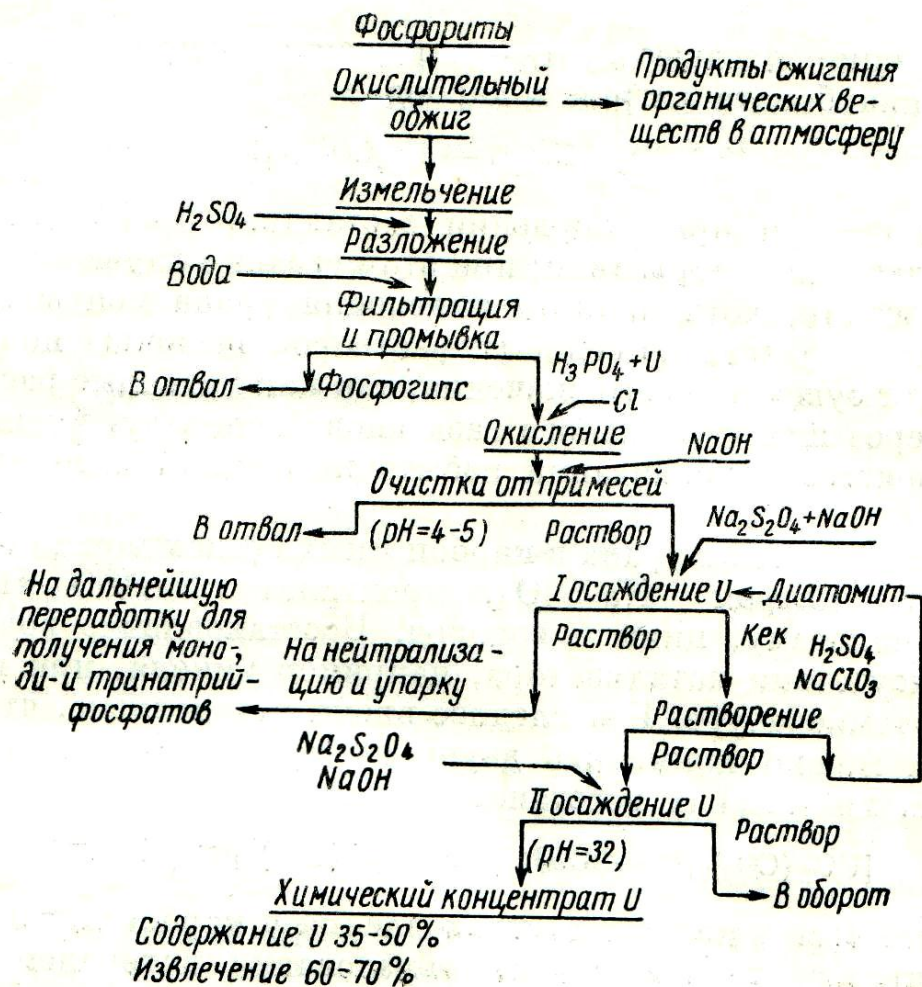


Рис.10.7. Технологическая схема извлечения урана осадительным методом из фторидных фосфоритов (США)

Фосфориты перед выщелачиванием серной кислотой обжигают для удаления органики. Выщелачивание фосфоритов серной кислотой подробно описано в разделе 6.3. В результате выщелачивания около 85% урана и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> переходят в раствор экстракционной фосфорной кислоты. Перед осаждением урана его восстанавливают до четырёхвалентного состояния с помощью сильного восстановителя – гидросульфита натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Осаждение фосфата урана ведут едким натром при pH = 4. В результате получают концентрат с содержанием урана 58,7%.

## ГЛАВА XI. Сорбционное извлечение урана

### 11.1. Основные понятия и сведения об ионообменных процессах

Ионообменные процессы основаны на способности некоторых твёрдых 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 трёхмерные полимерные или кристаллические сетки, несущие ионогенные группы. Ионогенные группы состоят из фиксированных ионов, прочно связанных с сеткой и способных к обмену противоионов, за-

ряд которых противоположен по знаку заряду фиксированных ионов. Иногда для простоты изображения взаимодействия раствора с ионитом трёхмерную сетку вместе с фиксированными ионами называют каркасом или матрицей и представляют ионит состоящим из каркаса и противоионов (рис.11.1).

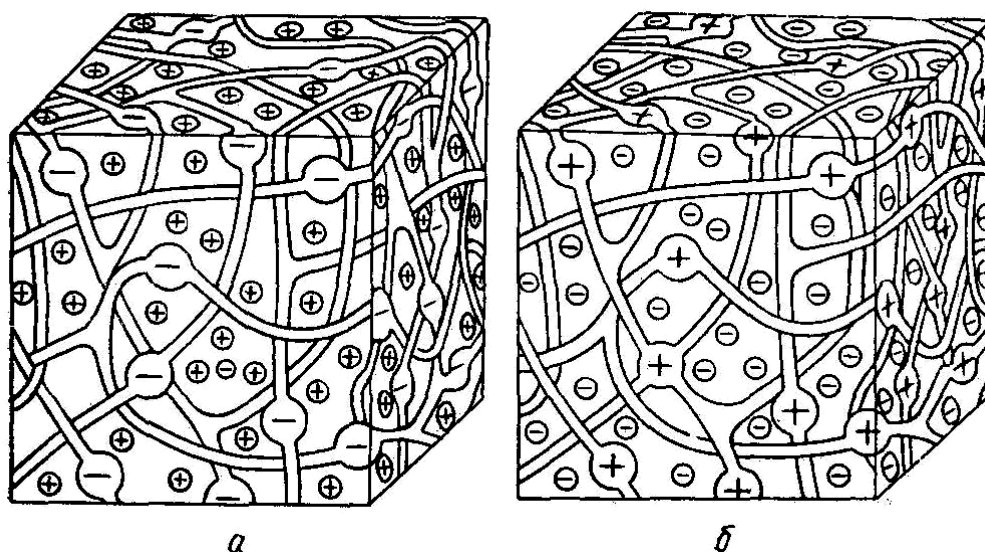
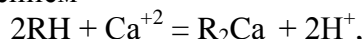


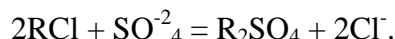
Рис.11.1 .Схематические модели ионитов:  
а – катионит; б – анионит

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

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 поглощённых ионов ионит отдаёт в раствор эквивалент ионов того же знака, тогда как адсорбция состоит лишь в поглощении растворённого вещества.

Ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии урана для решения следующих задач:

1. Для селективного извлечения урана из бедного раствора или пульпы.
2. Разделения близких по свойствам элементов, например, урана и молибдена.

**Основные свойства ионитов. Набухание.** Воздушно- сухие иониты, выпускаемые промышленностью, состоят из твёрды гранул или бусин размером от 0,2 до 3-4 мм. При погружении в воду иониты набухают, т.е. поглощают определённое количество воды, увеличиваясь в объёме. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением её объёма. 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 объёма набухшей смолы к удельному объёму смолы в исходной форме. Определяют весовое набухание – количество поглощённой воды на 1г сухого ионита.

*Обменная ёмкость (или ионообменная ёмкость)* ионита. Полная обменная ёмкость (ПОЕ) характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено ионитом при его 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 определённого объёма, содержащего большой избыток сорбируемого иона. При сорбции в динамических условиях раствор пропускается (фильтруется) через слой ионита, находящейся в колонке. Обменная ёмкость колеблется от 3 до 10 мг-экв/г ионита (сухого или набухшего). Обменную ёмкость также выражают в % (г/100г ионита) или в г/кг ионита.

*Статическая (равновесная) обменная ёмкость (СОЕ)* – ёмкость ионита при достижении равновесия в статических условиях (т.е. при перемешивании) с раствором определённого объёма и состава при определённом рН раствора. Таким образом, СОЕ - непостоянная величина.

*Динамическая (рабочая) обменная ёмкость (ДОЕ)* - количество ионов, поглощённых ионитом при фильтрации раствора через его слой определённого объёма (веса) до проскока сорбируемого иона. Полную и динамическую ёмкость ионита определяют по выходной кривой сорбции (рис.11.2).

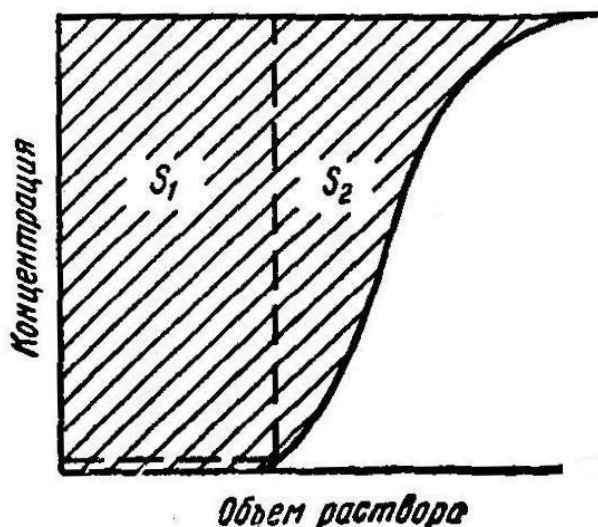
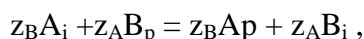


Рис.11.2. Выходная кривая сорбции

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

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

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

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

Для описания состояния равновесия, кроме констант ионного обмена, для практических целей удобны ещё две величины, связанные между собой: коэффициент распределения  $\alpha$  и коэффициент разделения  $\beta$ .

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

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

Коэффициент разделения равен отношению коэффициентов распределения обмениваемых ионов:

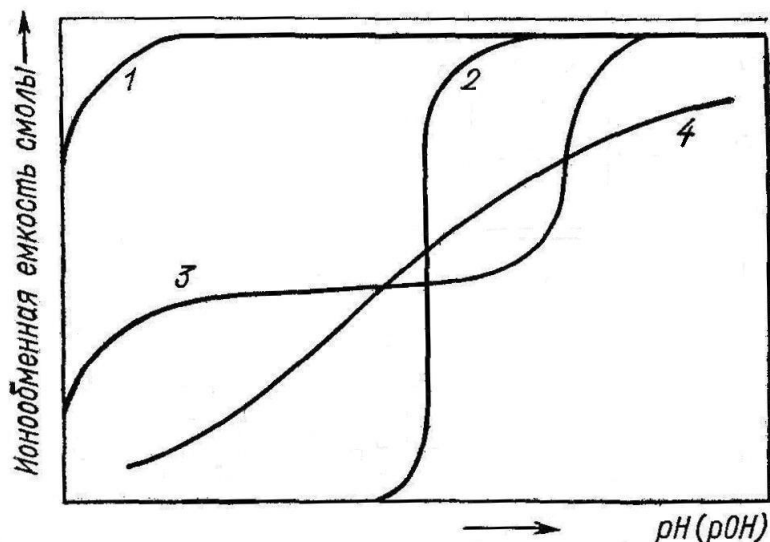
$$\beta = \alpha_A / \alpha_B.$$

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

## 11.2. 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 ёмкость их по отношению к различным ионам максимальна и постоянна в широком интервале значений рН среды (рис.11.3, кривая 1). К сильноосновным катионитам относится сульфостирольный катионит КУ-2, а к сильноосновным анионитам сополимеры стирола и дивинилбензола с четвертичными аминогруппами (АМ, АМП).



**Рис.11.3. Классификация ионообменных смол:**  
1,2,3,4 – классы ионитов по Б.П. Никольскому

2-й класс – иониты, проявляющие свойства слабых кислот и слабых оснований. Обменная их ёмкость максимальна только при определённых значениях рН раствора, высоком для катионитов и низком для анионитов (рис.11.3, 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 ёмкости (рис.11.3, кривая 3).

4-й класс – иониты, которые ведут себя подобно смесям многих кислот и оснований различной силы. Обменная ёмкость их постепенно изменяется в широком интервале значений рН (рис.11.3, 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 ёмкости по извлекаемым ценным компонентам и низкие ёмкости 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 ёмкость 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. Технологию – гидрометаллурга должны интересовать следующие параметры: сорбционная ёмкость, число ступеней сорбции, одновременная загрузка ионита, продолжительность сорбции и условия десорбции.

### 11.3. 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 объём набухшего анионита 3,3 мл/г; полная обменная ёмкость по СГ 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 объём набухшего анионита 3,5 мл/г; полная обменная ёмкость по СГ 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 АМП близок к следующим анионитам: Lewatit K62-63 (Германия), BD-706 (Китай), А-GY (Индия), варион AP (Венгрия), А-606 (Англия). Удельный объём набухшего анионита 3,3 мл/г; полная обменная ёмкость по СГ иону 3,1 мг-экв/г; механическая прочность 97%.

*Катионит КМ-2п* (ТУ95.476-77) – карбоксильный катионит, имеет макропористую структуру с карбоксильными функциональными группами, содержит небольшое количество нитрильных и амидных групп. Крупность зёрен 0,63-1,6 мм, обменная ёмкость по  $\text{Na}^+$  - иону 7,0 мг-экв/г, содержание азота не более 5%, сорбционная ёмкость 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 макросетчатую структуру с карбоксильными функциональными группами. Зернение рабочей фракции в набухшем состоянии составляет 0,3-1,6 мм, статическая обменная ёмкость 9,6 -10,5 мг-экв/г по 0,1н NaOH, динамическая обменная ёмкость по  $\text{Ca}^{+2}$  – 800-900 г-экв/м<sup>3</sup>, механическая прочность 99%.

*Амфолит АФИ -21* – комплексообразующий ионит на полистирольной и акрилатной основах, имеет макропористую структуру, выпускается в  $H^+/SO_4^{-2}$  – форме. Удельный объём 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  $H^+/SO_4^{-2}$  – форме. Удельный объём набухшего амфолита не более 3,0 мл/г, механическая прочность 95%.

#### 11.4. Физико – химические показатели ионитов

**Определение гранулометрического состава.** Гранулометрический состав определяют по ГОСТ 10900 – 84 методом сухого рассева. Подготовку к испытаниям проводят следующим образом: товарный ионит высушивают до воздушно-сухого состояния, рассыпав слоем в 0,5-1,0 см на лист фильтровальной бумаги, при комнатной температуре в течение 12 ч или при температуре 35-50<sup>0</sup>С в течение 2-3 ч.

Если ионит комкуется во время сушки, необходимо для определения гранулометрического состава товарный ионит предварительно промыть 2-3 раза ацетоном, а затем высушить до воздушно – сухого состояния. За рабочую фракцию принимают остаток между ситами с сетками, номера которых соответствуют верхнему и нижнему пределам крупности воздушно-сухих зёрен.

**Определение массовой доли влаги.** Массовую долю влаги ионитов определяют по ГОСТ 10898.1 – 84 методом вакуумно – тепловой сушки.

**Определение удельного объёма** проводят по ГОСТ 10898.4 – 84. Около 50 г товарного ионита, взвешенного с погрешностью до 0,1 г, помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, заливают дистиллированной водой и перемешивают механической мешалкой в течение 1 ч. Затем воду отсасывают на фильтре под вакуумом и ионит промывают на фильтре холодной дистиллированной водой до рН =5,5 – 6,0. После отмывки от растворимых веществ ионит количественно переносят в измерительный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Замеряют объём ионита и рассчитывают удельный объём (см<sup>3</sup>/г).

**Определение полной обменной ёмкости (ПОЕ).** Анионит, предварительно насыщенный ионами хлора, регенерируют раствором безугольного аммиака с целью вымывания ионов хлора из низкоосновных групп, а затем раствором сульфата натрия – для вымывания ионов хлора и гидроксила из сильноосновных групп. В регенератах определяют содержание ионов хлора и гидроксила и вычисляют обменную ёмкость (мг-экв/г).

**Осмотическая стабильность** оценивается в соответствии с ГОСТ 17338-88. Осмотическую стабильность определяют за сто циклов путем попеременного пропускания 2% HCl, H<sub>2</sub>O, 2% NaOH, взрыхления с водой. Осмотическую стабильность (ОС) определяют как соотношение долей неразрушенных зерен после испытаний к доли неразрушенных зерен до испытаний.

В качестве примера в табл.11.1 приведены физико-химические показатели сильноосновных анионитов, применяемых для сорбции урана.

Таблица 11.1

**Физико-химические показатели анионитов**

№ п/п	Наименование показателей	Исследуемые аниониты										АМП по ОСТ 95.291-86
		А-606		Lewatit K62-63		BD-706		АМП		А-ГУ		
		свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	
1	Влага, %	42,9	-	44,7	-	44,7	-	43,3	-	43,9	-	30-70
2	Механическая прочность, %	99,0	98,0	97,5	7,0	100,0	99,0	100,0	99,0	99,0	98,0	Не менее 97,0
3	Удельный объём в дист. воде, см <sup>3</sup> /г	2,45	-	2,56	-	2,54	-	2,75	-	2,40	-	3,0±0,3
4	Гран. состав методом мокрого отсева, выход в %, классы крупности в мм											

	+2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	-2,0+1,6	-	-	-	-	-	-	2,1	2,0	-	-	
	-1,6+1,2	8,2	6,2	1,8	1,4	-		60,7	60,7	6,4	6,3	
	-1,2+1,0	24,1	20,5	2,3	2,4	33,6	31,1	23,1	22,5	27,3	27,1	
	-1,0+0,8	66,4	71,1	94,3	94,4	66,3	68,6	12,8	13,2	65,0	64,9	
	-0,8+0,63	1,1	1,9	1,5	1,7	0,1	0,3	1,0	1,1	1,0	1,1	
	-0,63+0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	-	-	0,3	0,5	0,3	0,6	
	-0,4	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
5	Выход рабочей фракции, % (-2,0+0,8)	98,7	97,8	98,4	98,2	99,9	99,7	98,7	98,4	98,7	98,3	Не менее 96,0
6	Полная обменная ёмкость по хлор-иону, мг-экв/г	3,29	-	2,84	-	3,99	-	3,57	-	3,64	-	Не менее 3,1
7	Осмотическая стабильность, %	97,9		95,2		95,9		97,9		94,6		-

### 11.5. Сорбция урана из сернокислых растворов

В сернокислых растворах уран находится в основном в виде комплексных анионов уранила  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$  и  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-4}$ . Вот почему для извлечения урана из сернокислых сред используют аниониты.

Процесс сорбции урана из сернокислых сред сильноосновными анионитами в  $\text{Cl}^-$  - форме описывается следующим уравнением:

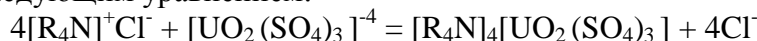


Таблица 11.2

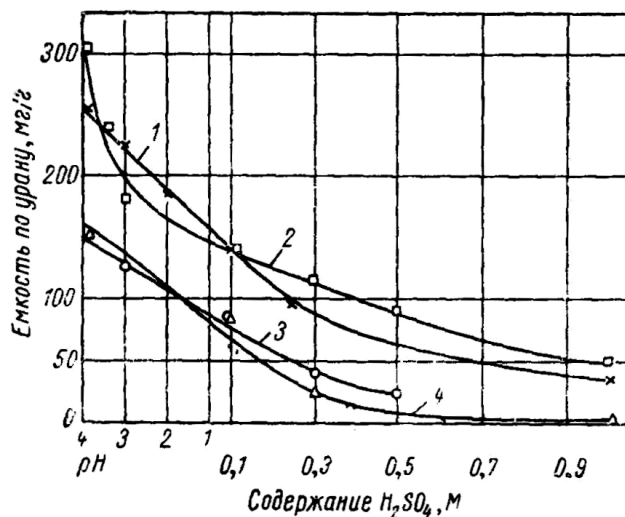
#### Влияние состава раствора на содержание урана и сульфат-иона в сильноосновной смоле

Концентрация в растворе, моль			Концентрация в смоле, ммоль/г		
U	$\text{SO}_4^{-2}$	pH	U	$\text{SO}_4^{-2}$	$\text{SO}_4 : \text{U}$
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

С повышением концентрации урана в растворе ёмкость смолы возрастает в соответствии с изотермой сорбции (рис.11.3). Влияние концентрации урана на ёмкость смолы по урану при различных значениях pH и концентрации  $\text{SO}_4^{-2}$  представлено в табл. 11.2.

В соответствии с этими данными повышение концентрации урана в растворе приводит к повышению ёмкости анионита и снижению отношения  $\text{SO}_4 : \text{U}$  в смоле.

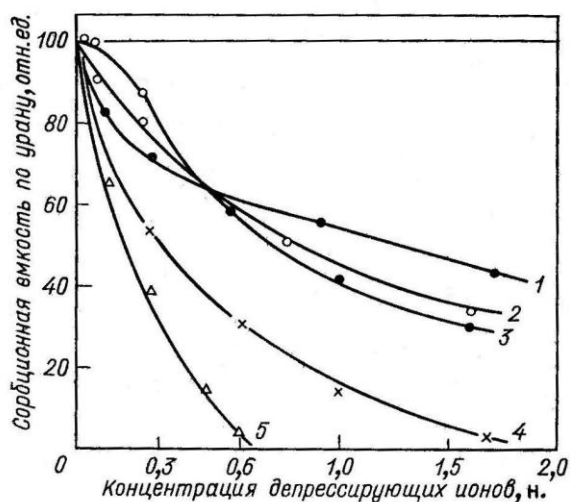
Одновременно, хотя и в меньшей степени идёт конкурирующая сорбция присутствующих анионов  $\text{SO}_4^{-2}$  и  $\text{HSO}_4^-$ . При высокой кислотности особенно сказывается конкурирующая сорбция  $\text{HSO}_4^-$ . Влияние концентрации серной кислоты на сорбционную ёмкость по урану различных анионитов представлено на рис.11.4.



**Рис.11.4. Влияние концентрации серной кислоты на сорбционную ёмкость 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 сильноосновным анионом представлено на рис.11.5.



**Рис.11.5. Зависимость сорбционной ёмкости по урану сильноосновного анионита от концентрации депрессирующих ионов:**

1 – фосфат – ион; 2 – нитрат – ион; 3 – фторид ион; 4 – сульфат – ион; 5 – хлорид – ион.

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.

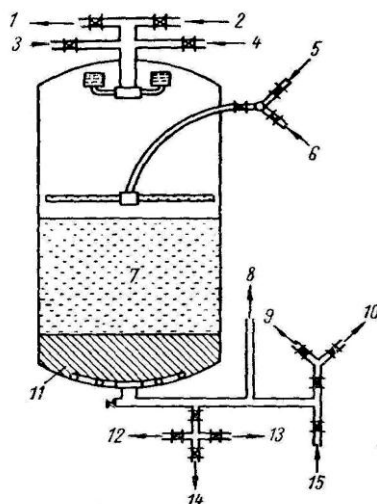
1. Анионы, содержащие пентавалентный ванадий –  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{VO}_4^{3-}$ , поглощённые смолой, не десорбируются обычными десорбентами. Необходимо специальное вымывание их раствором сернистой кислоты или переводов ванадия перед сорбцией урана в несорбируемую четырёхвалентную форму.

2. Молибдат – ион  $\text{MoO}_4^{2-}$  прочно связывается со смолой. Вымывается только при обработке смолы раствором  $\text{NaOH}$  или  $\text{NaCl}$ .

3. Кремниевая кислота, присутствующая в растворе в коллоидной форме или в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , прочно удерживается в порах анионита. Удалить её можно концентрированным раствором  $\text{NaOH}$ .

В настоящее время сорбция урана из сернокислых осветлённых растворов проводится на гидрометаллургических заводах Канады, США, ЮАР, а также на всех рудниках ПВ и КВ.

На заводах ЮАР используется сорбция урана из осветлённых растворов с использованием сорбционных колонн с фиксированным слоем сорбента. Схема потоков в такой сорбционной колонне показана на рис. 11.6.



**Рис. 11.6. Схема потоков в сорбционной колонне с фиксированным слоем сорбента:**

1 – раствор после взрыхления смолы; 2 – урансодержащий раствор после выщелачивания; 3 – промывная вода; 4 – обеднённый раствор из предыдущей колонны; 5 – оборотный раствор; 6 – свежий раствор; 7 – смола; 8 – обеднённый раствор в следующую колонну; 9 – сбросной раствор; 10 – обогащённые 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.

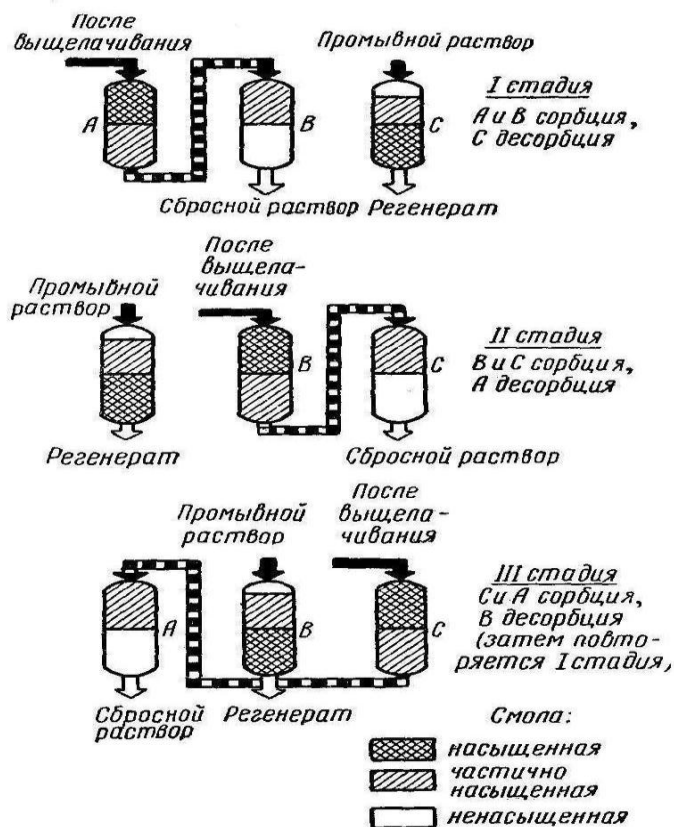
В табл.11.3 приведены сравнительные данные по насыщению сильноосновных анионитов ураном при сорбции из сернокислых растворов ПВ.

Таблица 11.3

**Сравнительные данные по насыщению сильноосновных анионитов ураном при сорбции из сернокислых растворов ПВ**

Наименование показателей	Насыщение анионита, мг/г										
	A-606		Lewatit K62-63		BD-706		AM		A-GY		АМП
	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий
Насыщение ионита из раствора ПВ при рН=2,0. τ=24 часа и содержании U в жидкой фазе 0,137 г/л, СГ=1,00 г/л	68,3	63,7	63,6	62,8	77,3	75,3	59,7	55,5	72,5	68,0	76,5

Сорбционные аппараты сгруппированы в отдельные системы по три колонны; две из них работают в цикле сорбции и одна в цикле десорбции. В каждой колонне протекают следующие процессы: сорбция; вытеснение урансодержащего раствора; взрыхление и промывка смолы; десорбция; взрыхление и промывка смолы. В упрощённом виде последовательность этих процессов показана на рис. 11.7.



**Рис. 11.7. Последовательность процессов при извлечении урана из растворов (стадия промывки пропущена)**

Сорбционные колонны выполнены из стали и гуммированы; высота колонн 3,65 м, диаметр 2,13 м, объём слоя смолы 5,7 м<sup>3</sup>. Скорость фильтрации растворов 0,3 м<sup>3</sup>/мин, или 5 м/ч. При снижении концентрации урана в исходном растворе скорость подачи увеличивается до 0,55 м<sup>3</sup>/мин, или 8 м/ч. Средняя ёмкость смолы по урану составляет 28-40 кг/м<sup>3</sup>; извлечение урана на сорбции – 99,0 – 99,8%.

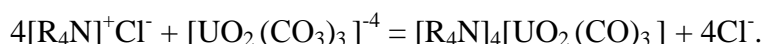
В тех случаях, когда применяют колонны с фиксированным слоем сорбента, процесс аналогичен рассмотренному.

Так, на американском заводе «Юравэн» сорбция производится в колоннах с фиксированным слоем сорбента диаметром 2,4 м и высотой 3,0 м. Две колонны обычно работают на насыщение сорбента, третья колонна служит для обеспечения сбросного содержания урана, четвёртая – на десорбции и пятая – на промывке (или запасная). Раствор движется сверху вниз, при промывке вода подаётся снизу вверх для взрыхления смолы и удаления захваченных смолой твёрдых частиц. Раствор, выводимый из второй колонны, работающей на сорбции, автоматически контролируется на содержание урана флуориметром. При достижении заданной степени насыщения сорбента оператор отключает головную колонну, промывает её водой и включает в режим десорбции.

Десорбция производится следующим образом: на первой ступени в качестве десорбирующего раствора служит оборотный регенерат, который становится выводным регенератом после прохождения через колонну. Для завершения цикла десорбции используют свежий раствор, приготовленный из хлористого натрия и серной кислоты. Бедные растворы хранят для использования в следующем цикле десорбции. Из богатого регенерата с концентрацией урана примерно 20 г/л производится осаждение урана аммиаком.

Для повышения эффективности сорбционно – десорбционного передела используют системы с подвижным слоем сорбента. 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





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

Для успешного протекания процесса желательна невысокая концентрация соды или бикарбоната натрия 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 ёмкость смолы по урану. При такой концентрации соды смолы практически не сорбируют ванадий, фосфор, алюминий, но хорошо сорбируют анионы молибдена и мышьяка. В табл.11.4 приведены сравнительные данные по насыщению сильноосновных анионитов ураном при сорбции из бикарбонатных растворов ПВ.

Таблица 11.4

**Сравнительные данные по насыщению сильноосновных анионитов ураном при сорбции из бикарбонатных растворов ПВ**

Наименование показателей	Насыщение анионита, мг/г										
	А-606		Lewatit K62-63		BD-706		АМ		А-GY		АМП
	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий	После 10 циклов	свежий
Насыщение ионита из раствора ПВ, $[HCO_3^-] = 1,0$ г/л; pH=8,0. $\tau=24$ часа и содержании U в жидкой фазе 0,137 г/л, $Cl^- = 1,00$ г/л	12,9	12,2	17,0	15,9	16,3	15,6	11,0	10,6	13,9	13,2	14,0

При исследовании сорбции урана анионитами в зависимости от pH (рис.11.9) было установлено, что с ростом pH от 0,1 до 4,0 ёмкость анионита существенно возрастает.

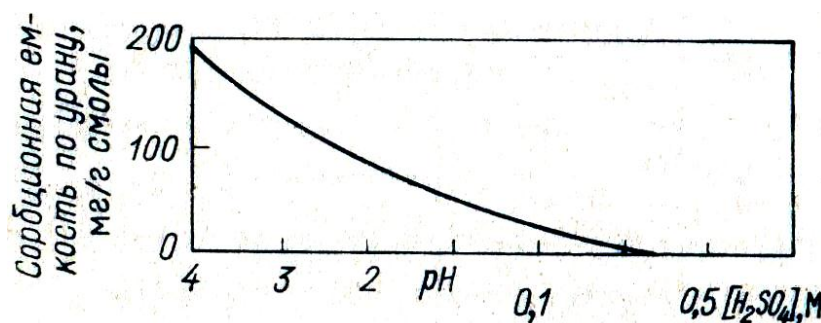
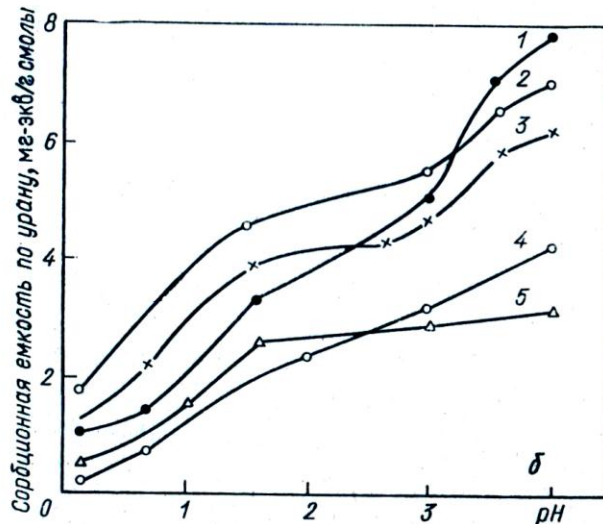
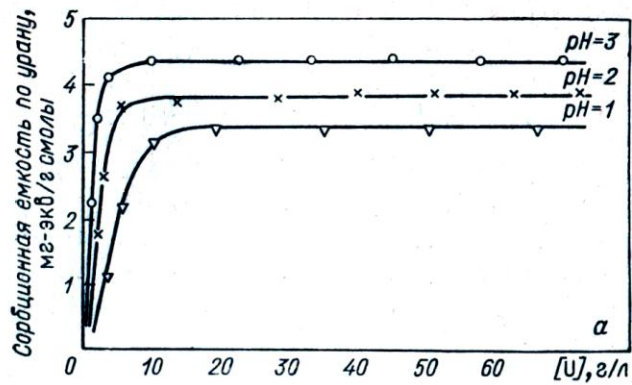


Рис.11.9. Влияние pH на сорбционную ёмкость анионита по урану.

Объяснение этому факту состоит в том, что при pH=2,5-4,0 вследствие гидролиза образуются комплексные анионы  $[U_2O_5(SO_4)_3]^{4-}$  и  $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$ , увеличивающие ёмкость анионита по урану. Однако скорость сорбции при этом снижается в результате затрудненной диффузии ионов.

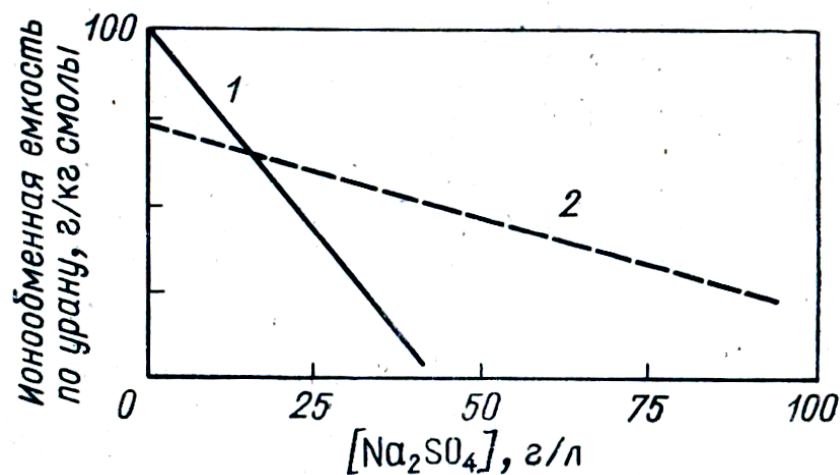
Из pH-ных растворов (pH=3-5) для сорбции урана могут с успехом использоваться и катиониты (рис.11.10).



**Рис. 11.10. Сорбция урана сильноосновными катионитами:**

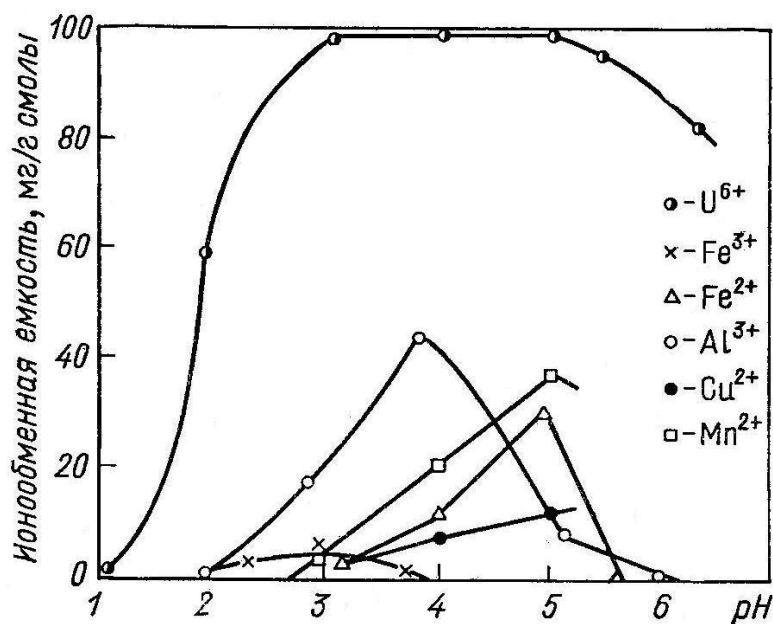
а) – изотермы сорбции урана катионитом КУ-2 при различных рН; б) зависимость сорбционной ёмкости катионитов от рН: 1 – катионит МСФ -3; 2 – КУ-2; 3- СДВ -3; 4 – КУ -1; 5 – СВС -1.

На практике для сорбции урана используются слабоосновные карбоксильные катиониты типа СГ-1. Его преимущество в сравнении с сильноосновным катионитом КУ-2 наглядно видно из рис.11.11.



**Рис.11.11. Зависимость емкости катионита по урану от концентрации сульфата натрия в растворе: 1 – КУ-2; 2 – СГ-1.**

Как видно из рис. 11.12, при рН = 2,8-3,5 для катионита СГ-1 характерны высокая обменная ёмкость и хорошая селективность сорбции урана.



**Рис.11.12. Зависимость сорбционной ёмкости катионита СГ-1М по урану и сопутствующим ему примесям от pH среды**

При этом очень важно то, что примеси металлов в данном интервале pH сорбируются весьма незначительно, а анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  вообще не сорбируются и не влияют на сорбцию урана. Это обстоятельство используется при сорбции урана из растворов с высоким содержанием хлорид – ионов (более 6 г/л), когда сорбция урана анионитами становится невозможной.

Например, в диапазоне указанных pH трёхвалентного железа в растворе очень мало, так как оно выпадает в осадок в виде гидроокиси. То же самое можно сказать о  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Все элементы, находящиеся в анионной форме ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{VO}_4^{3-}$ ) катионитом СГ-1М не сорбируются. Хорошо сорбируется при этих pH цирконий, находящийся в катионной форме  $\text{Zr}^{+4}$ .

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

В настоящее время синтезированы новые высокоэффективные карбоксильные катиониты, положительно отличающиеся от СГ-1 своей механической прочностью и повышенной ёмкостью по урану (табл.11.5).

Таблица 11.5

**Статическая обменная ёмкость карбоксильных катионитов по урану при сорбции из растворов ПВ ([U] = 25 мг/л)**

Наименование катионитов	СОЕ, мг/г	
	pH=2,6	pH=5,0
Lewatit CNP 80 WS	15,0	25,0
Lewatit TP 207 XL	17,5	25,0
Purolite D 5201	10,0	30,0
Purolite D 5202	10,0	30,0
Гранион CWP -1	10,0	17,5
СГ-1	7,0	13,4

### 11.7. Сорбционное выщелачивание урана

При контактировании с ионитом из рудных пульп, также как из растворов, происходит количественное извлечение из них растворённого 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 твёрдой фазы в раствор, а затем в ионит. Это явление обусловлено смещением равновесия между твёрдой 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. Всё это позволяет осуществлять процесс сорбционного выщелачивания при меньших концентрациях растворителя, иметь более высокую ёмкость 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.11.13.

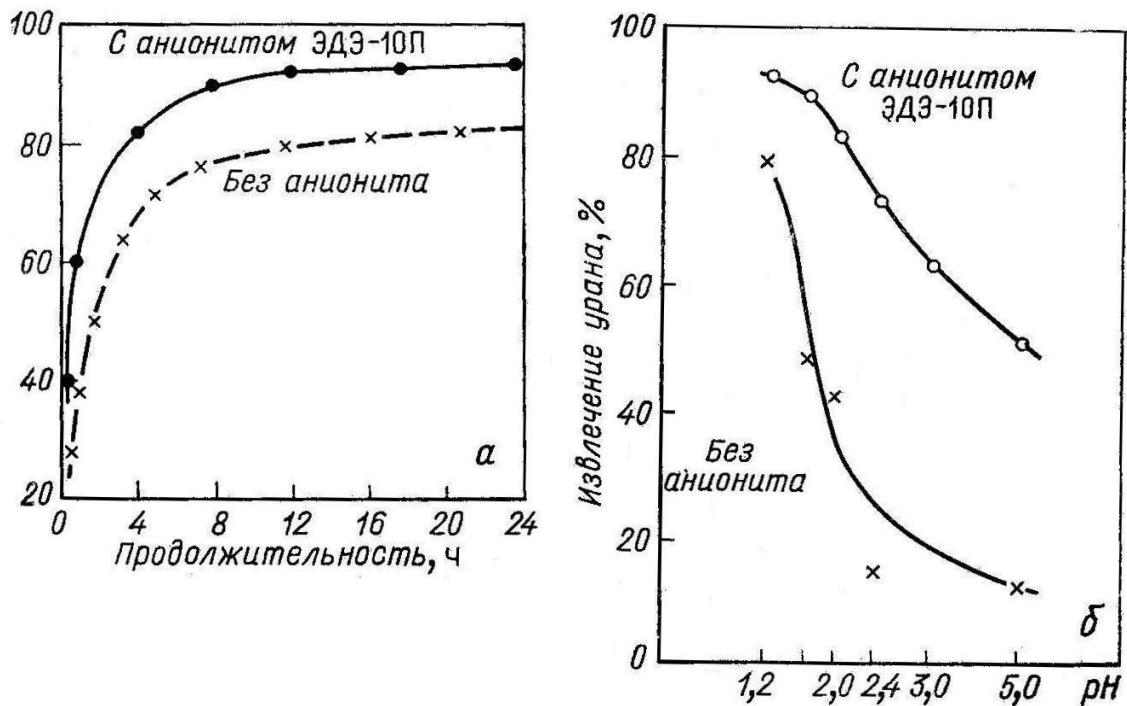


Рис.11.13. Зависимость эффекта сорбционного выщелачивания от продолжительности процесса (а) и от рН среды (б)

Рассмотрим несколько промышленных схем сорбционного выщелачивания урана (или сорбции урана из пульп). На заводе американском заводе фирмы «Федерал Америкен партнёрс» пульпу после серноокислотного выщелачивания в режиме: время – 12-13 ч; температура 46<sup>0</sup>С; плотность 55% твёрдого; ОВП = 390-400 мВ (с помощью хлората натрия); остаточная концентрация серной кислоты 10 г/л, подвергают разделению на пески и шламы. Разделение песков крупностью + 0,044 мм и шламов производится противоточной промывкой в системе гидроциклонов и спиральных классификаторов. Для первичного разделения служат три параллельно работающих гидроциклона диаметром 250 мм. Верхний слив этих гидроциклонов пропускают через две ступени гидроциклонов диаметром 150 мм. Полученная в них пульпа с размером частиц – 0,044 мм (содержание твёрдого 11-12 %) поступает на сорбционную переработку.

Пески первых трёх гидроциклонов промывают в трёх последовательно установленных спиральных классификаторах; конечные (хвостовые) пески сбрасывают в отвал. Слив классификаторах перерабатывают в гидроциклонах диаметром 150 мм, работающих параллельно с классификаторами. Верхний слив гидроциклонов направляют в качестве промывочной воды на предыдущую ступень классификации. В конечный классификатор и гидроциклон добавляют промывочную воду из расчёта 1т/т руды. Потеря урана в хвосты на этой стадии составляет 0,20% всего урана в руде.

Щепу из шламов удаляют грохотами. Шламы перед подачей на сорбцию нейтрализуют аммиаком до  $pH = 1,65$  и перекачивают в сорбционное отделение. В сорбционном отделении установлено семь чанов с механическими мешалками, изготовленных из стали и футерованных листовым пластиком, сваренным в углах. Перемешивание пульпы между ступенями обеспечивается стальными гуммированными эрлифтами. Смола и пульпа разделяются на грохотах из нержавеющей стали с отверстиями 0,297 мм. Грохоты оборудованы специальными устройствами для замедления потока во избежание излишнего износа смолы. Десорбция происходит в 12 ступеней в чанах, по конструкции аналогичных чанам в сорбционном отделении, но других размеров. Для перемещения смолы и пульпы предусмотрены эрлифты из стеклопластика. Смола и регенерат разделяются в осадительных конусах из стеклопластика. Установлен 13-й чан, который служит для промывки смолы и отделения её перед возвратом в сорбционное отделение.

На заводе фирмы «Юнион карбайд» (США) процесс сорбции урана из пульп ведут в чанах с пневматическим перемешиванием. Пульпу после сернокислотного выщелачивания подвергают разделению на пески и шламы противоточной промывкой в параллельных каскадах гидроциклонов и спиральных классификаторов. Пески направляют в отвал, а шламы частично обезвоживают в сгустителе диаметром 38 м. Нижний слив с содержанием твёрдого 10-20 % пропускают через грохоты с отверстиями 0,246 мм для удаления щепы и собирают в чанах, питающих сорбционное отделение. Обязательной операцией является корректировка значения  $pH$  нижнего слива аммиаком до  $pH=1,2-1,8$  перед подачей на сорбцию.

В отделении сорбции из пульп установлено восемь аппаратов из гуммированной стали, в отделении десорбции – 11 аппаратов из стали, футерованной стеклопластиком. Хвостовая шламовая пульпа (после извлечения из неё урана) объединяется с песками классификаторов и перекачивается на хвостохранилище. Насыщенную ураном смолу (ёмкость по урану  $48 \text{ кг/м}^3$ ) промывают и направляют на десорбцию в восемь ступеней. Остальные три аппарата в отделении десорбции служат для обработки смолы обратным десорбирующим раствором, подкисленным серной кислотой. Воздушный метод перемешивания смолы и пульпы, наряду с использованием эрлифтов для перемешивания смолы между ступенями, оказался очень эффективным с точки зрения уменьшения износа смолы. Выводной (товарный) регенерат перечищают экстракционным способом.

На заводе «Моаб» (США) сорбцию урана осуществляли из карбонатных пульп. Карбонатное выщелачивание проводилось в автоклавах (две параллельные нитки по семь автоклавов вместимостью  $30,3 \text{ м}^3$  каждый). Продолжительность выщелачивания составляла 6,5 ч при давлении 3,5 ати и расходе воздуха  $28 \text{ м}^3/\text{мин}$ . Расход соды 27 кг/т руды. Разделение песков и шламов осуществлялось в спиральных классификаторах и гидроциклонах. Шламовая пульпа с содержанием твёрдого 5-6% и с концентрацией урана 0,5 г/л направлялась на сорбцию в аппаратах контейнерного типа (две нитки по 14 аппаратов). Каждый аппарат имел четыре контейнера кубической формы (рис. 11.21), вмещающий  $4,8 \text{ м}^3$  сильноосновного анионита «дауэкс – 21К». Насыщение смолы в процессе сорбции урана из пульп составляло  $63 \text{ кг/м}^3$ . Корпуса контейнеров изготавливались из уголковой нержавеющей стали, покрытой пластмассовой сеткой, скреплённой эпоксидной смолой. Извлечение урана из пульп составляло 99%. Регенерат объединяли с реэкстрактом отделения кислотного выщелачивания и направляли на осаждение.

## 11.8. Десорбция урана

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. 11.6 представлены данные по использованию некоторых растворов для десорбции урана с различных ионитов.

Таблица 11.6

### Десорбция урана

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

Необходимо иметь в виду, что при десорбции требуется не только десорбировать уран из смолы в раствор, но сконцентрировать его. Одновременно с десорбцией урана идёт и десорбция других анионов, причём наблюдается движущийся фронт десорбции, определяемый сродством анионом к смоле. Это явление иногда используют для разделения десорбируемых элементов, отбирая отдельно фракции десорбата (элюата) (рис.11.14).

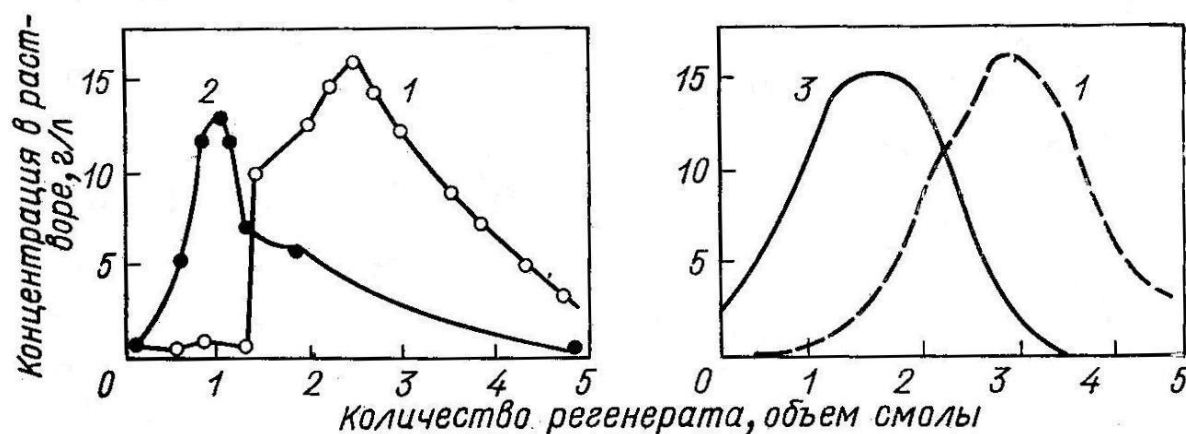
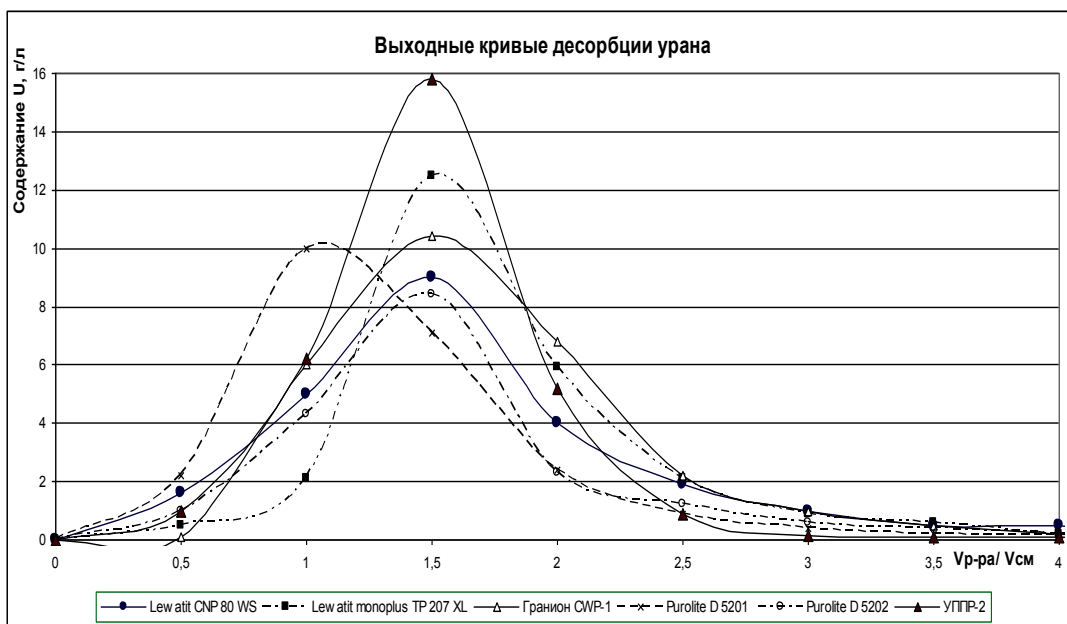


Рис.11.14. Совместная десорбция урана (1), сульфат-иона (2) и железа (3) с анионита

Как видно из рис.11.14, 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.

Объём десорбатов значительно меньше объёма 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 в нём накопление примесей.

На рис. 11.15 представлены выходные кривые десорбции урана с карбоксильных катионитов раствором серной кислоты (200 г/л).

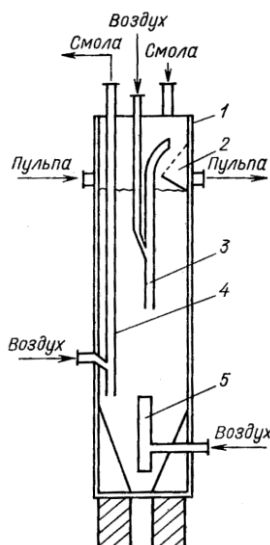


**Рис.11.15. Выходные кривые десорбции урана с карбоксильных катионитов**

Как видно из рис. 11.15, для достижения приемлемой полноты десорбции достаточно пропустить 2,5 – 3,0 объема десорбирующего раствора на 1 объем катионита.

### 11.9. 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 иона 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. 11.16.

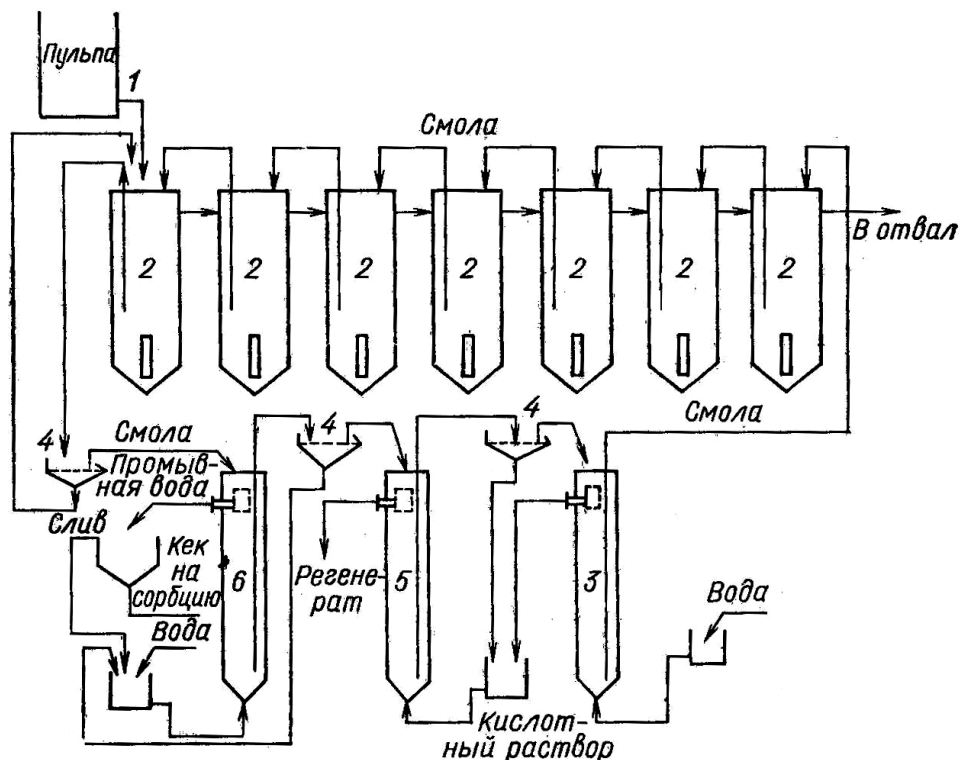


**Рис.11.16. Схема пачука – аппарата для непрерывного процесса сорбционного выщелачивания:**

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

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 переработки пульп практически любой плотности (Т:Ж = 1:1) при производительности 100 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>2</sup> поверхности сетки в 1 ч.

Схема цепи аппаратов – пачуков для процесса непрерывной противоточной сорбции и последующей десорбции показана на рис.11.17.



**Рис.11.17. Схема цепи аппаратов для непрерывного процесса сорбции и десорбции:**

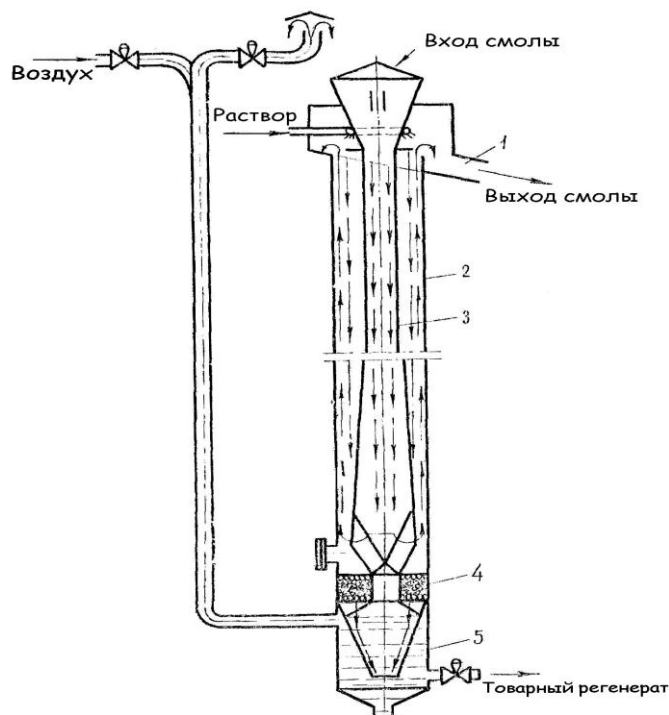
1 – питатель пульпы; 2 – сорбционные аппараты – пачуки; 3 – колонна для отмывки смолы от избыточной кислотности; 4 – грохоты; 5 – колонна для регенерации (десорбции); 6 – колонна для отмывки смолы от пульпы

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). Этот тип аппарата приближается к аппаратам идеального вытеснения. Схема аппарата КНСПР приведена на рис.11.18.

Колонны КНСПР 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.

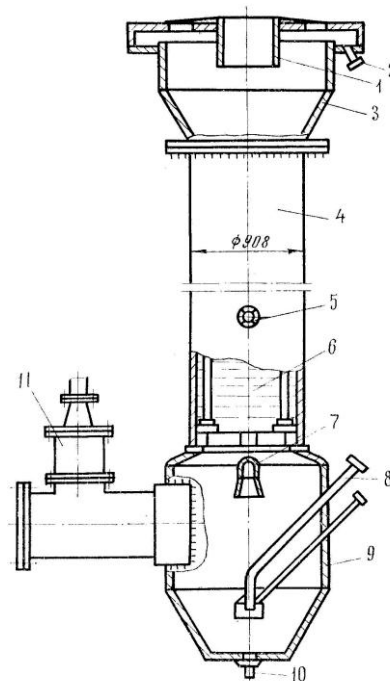
**Пульсационные колонны со взвешенным слоем сорбента и распределительными тарелками КРИМЗ – ПСК-Т** (разработка Карпачёвой С.М.). Колонны ПСК – Т проще в обслуживании, требуют меньшей загрузки ионита, но для их хорошей работы необходимо значительное различие плотности пульпы и смолы. Эти колонны пригодны для переработки лишь относительно жидких пульп.



**Рис.11.18. Колонна типа КНСПР:**

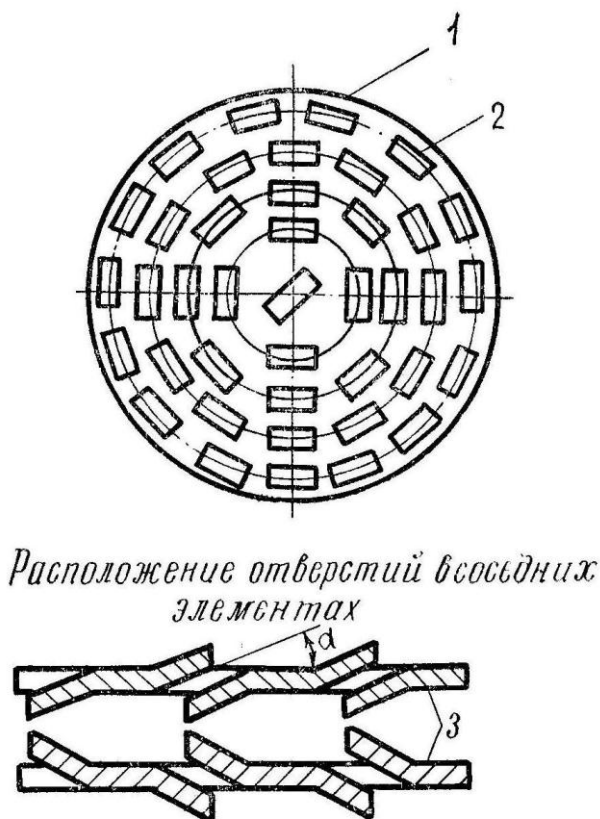
1 – приёмный желоб для смолы; 2 – цилиндрический корпус; 3 – конусообразная центральная труба для загрузки смолы; 4 – нижнее дренажное устройство; 5 – гидрозатвор со стаканом.

ПСК –Т (рис.11.19) состоит из зоны массообмена (4), верхней (3) и нижней (9) разделённых 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.11.19. Пульсационная сорбционная колонна – ПСК –Т**

На концентрических окружностях дисков находятся максимально возможное по условиям прочности, количество прямоугольных отверстий с направляющими лопатками, расположенными по обе стороны диска (рис.11.20). Направляющие лопатки отгибаются под углом  $\alpha$  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.

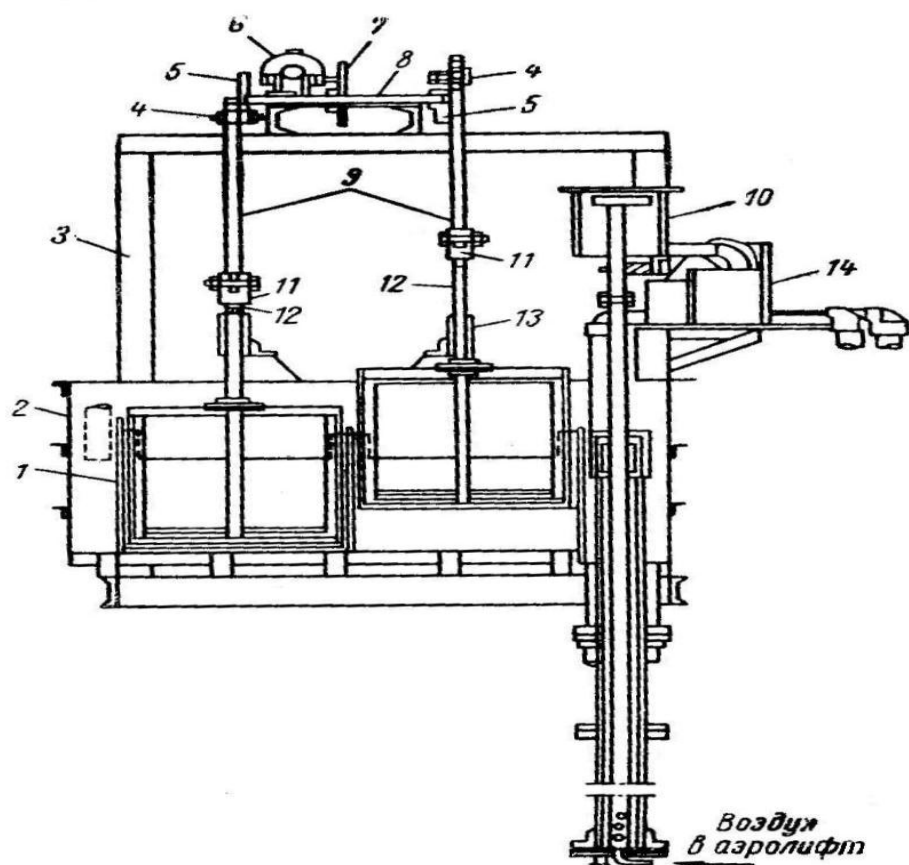


**Рис.11.20. Насадка (тарелка) КРИМЗ:**  
1 – тарелка; 2 – отверстие; 3 – направляющие лопатки

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

**Контактный аппарат контейнерного типа** - один из первых аппаратов для осуществления сорбции из пульпы. 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.11.21).

В каждой ванне размещены два или четыре контейнера, отделённых 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 зёрна сорбента, свободно пропускает твёрдые частицы пульпы. В каждый контейнер загружается сорбент, высота его слоя в набухшем состоянии составляет 25-30% высоты контейнера.



**Рис. 11.21. Контактный аппарат контейнерного типа для сорбции урана из разжиженной пульпы:**

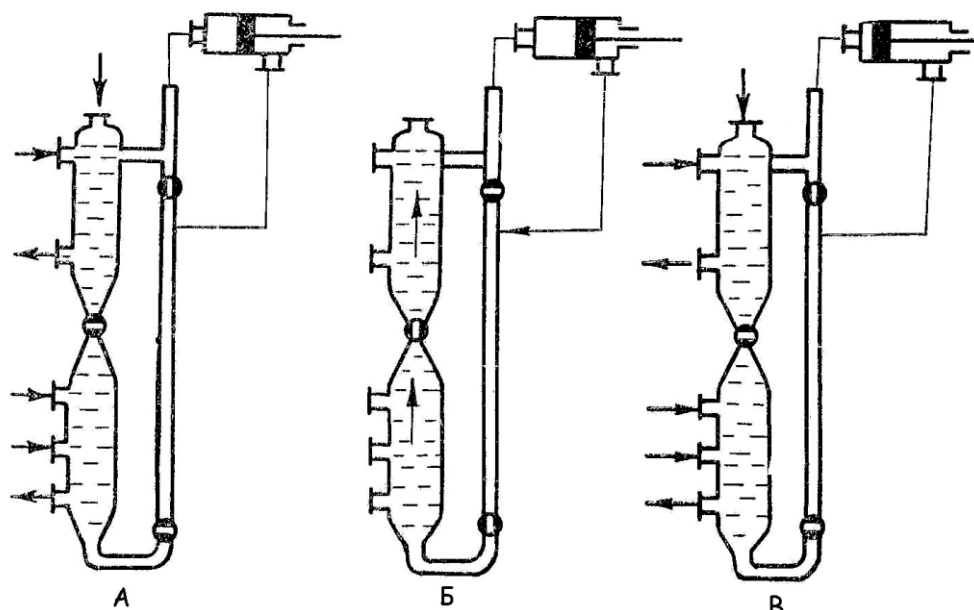
1- корзина; 2 – ванна; 3 – надстройка; 4 – палец кривошипа; 5 – эксцентрик; 6 – мотор; 7 – зубчатое колесо; 8 – вал; 9 – толкатель; 10 – аэролифт; 11 – шарнир; 12 – шатун; 13 – втулка; 14 – распределительная коробка.

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.

### 11.10. Аппаратурное оформление процессов сорбции урана из растворов

**Колонны с неподвижным (фиксированным) слоем ионита и колонны с подвижным (перемещаемым) слоем ионита** подробно описаны в разделе 11.5

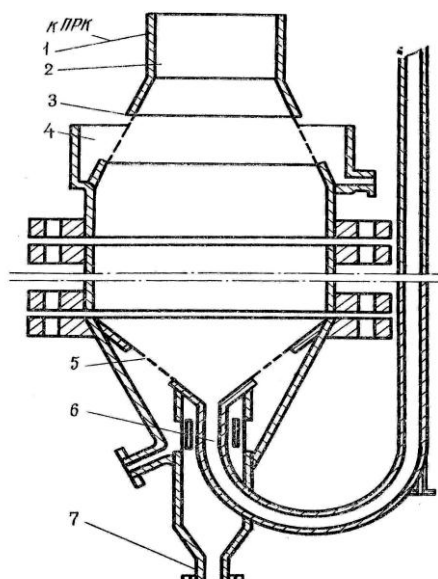
**Сорбционный аппарат Хиггинса** – полунепрерывный аппарат, для сорбции урана из растворов. Аппарат разделён на три части: сорбционную, регенерационную и циркуляционную (для циркуляции потока ионита). Все три части разделены пневматическими вентилями, включаемыми и выключаемыми часовым механизмом. На рис. 11.22 схематично приведён один из вариантов конструктивного исполнения такого аппарата и указаны технологические особенности его работы. Аппарат работает по принципу противоточного движения смолы и раствора.



**Рис. 11.22. Схема работы сорбционного аппарата Хиггинса**

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

**Сорбционный аппарат с движущимся зажатым слоем сорбента** непрерывного действия (разработка Федулова Ю.Н.). В этом аппарате движение раствора и ионита осуществляется непрерывно. Схема этого аппарата изображена на рис.11.23.

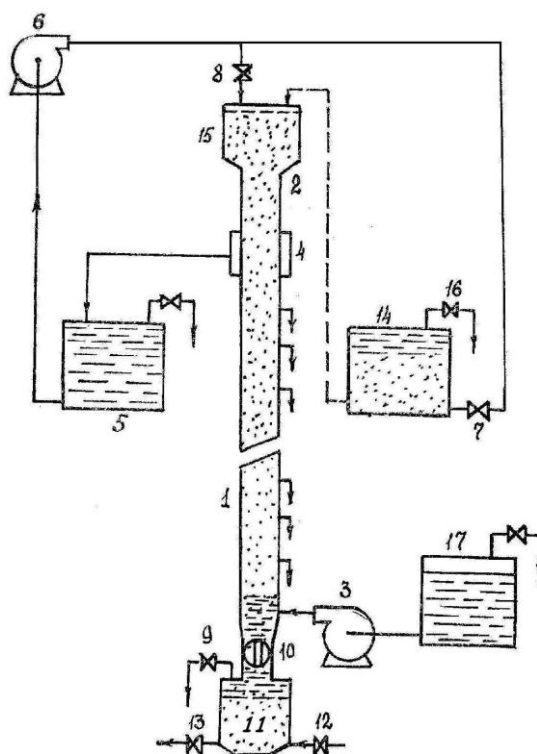


**Рис.11.23. Колонна с движущимся зажатым слоем сорбента**

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 из колонны эрлифтом, соединённым 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 пульпа имеет постоянное соотношение Т:Ж = 1:0,5.

**Колонна с зажатым слоем ионита** (разработка Горшкова В.И.) состоит из двух секций (1) и (2) (рис. 11.24).

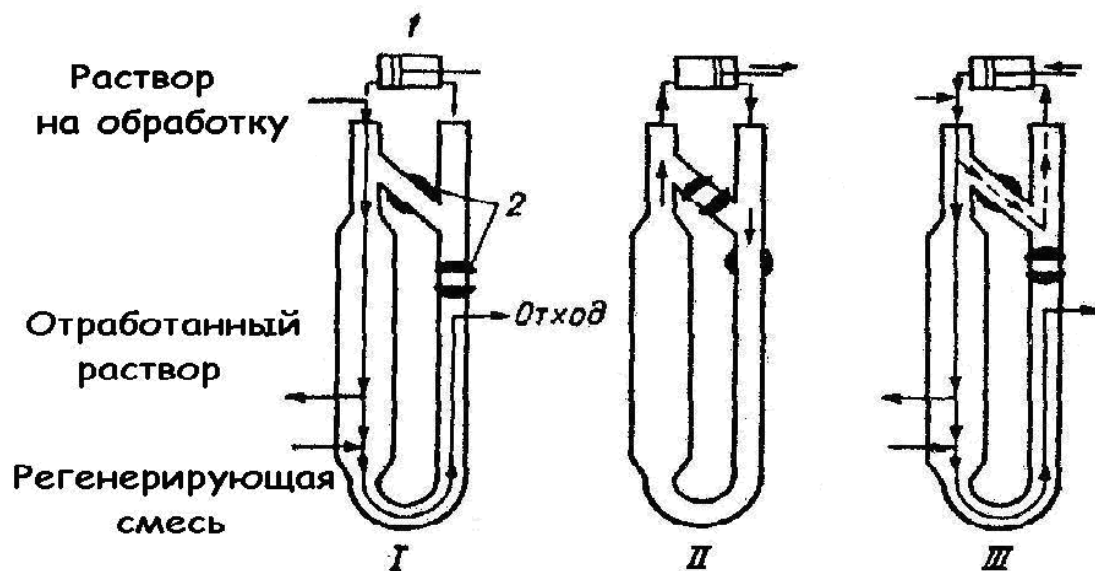


**Рис.11.24. Колонна с зажатым слоем ионита**

Исходный раствор подаётся вниз рабочей секции (1) из ёмкости (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 ёмкости (5) насосом (6) через вентиль (8) и выводится из колонны через дренаж (4). Создаваемое при этом давление препятствует выдвигению 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 приёмник (11) вентили (9) и (10) закрываются, включается насос (3) и цикл сорбции продолжается. Ёмкость (14) служит для сбора подготовленного к процессу сорбции ионита, из которой он потоком раствора загружается в приёмный 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** - нашёл широкое применение на урановых заводах США и Японии (рис.11.25). Основное 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.

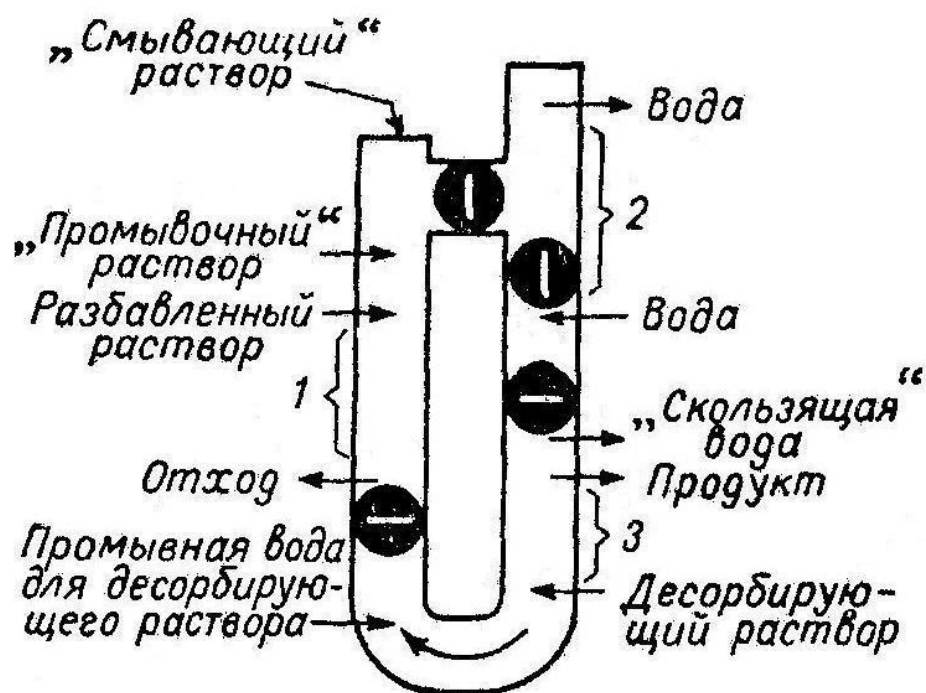


**Рис.11.25. Стадии работы аппарата с пульсирующим перемещением смолы:**

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.

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 счёт гидравлического давления. Столб смолы скользит, как поршень в цилиндре, смазанный жидкостью, находящейся в слое, причём, отдельные частицы смолы сохраняют своё 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.11.26 они изображены проходными клапанами и гидравлическим поршнем, периодически меняющим направление своего движения.



**Рис. 11.26.** Принцип действия аппарата с пульсирующим перемещением смолы:  
1 – сорбционная секция; 2 – разделительная секция; 3 – секция десорбции

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.

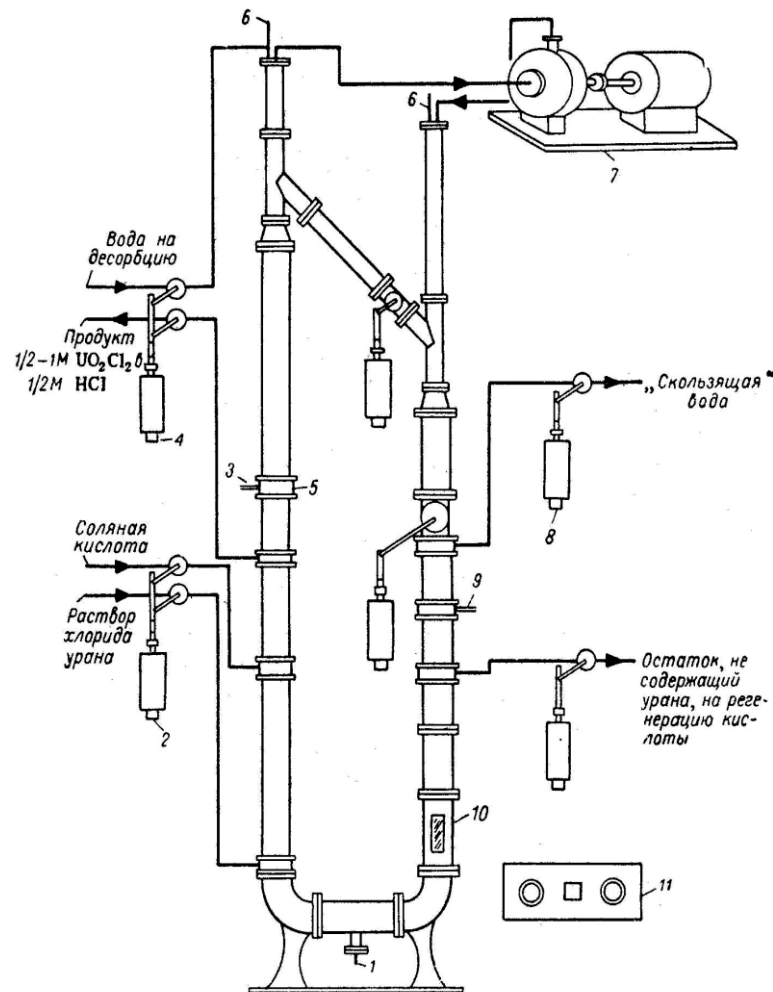
Одна из моделей такого аппарата, имеющая марку У-12, имеет сорбционную секцию диаметром 0,6 м и длину 10 м. Полная высота аппарата около 18 м. Диаметр других секций аппарата составляет 0,3 м. На линии движения смолы установлено 4 клапана с поворотной заслонкой (номинальный диаметр 0,2 м). Установка обеспечивает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

Хотя смола в течение периода прохождения раствора образует плотный слой, этот слой каждые 5 мин передвигается, и движение смолы предотвращает как фильтрацию твёрдых частиц через слой, так и закупоривание его. Разбавленный раствор серной кислоты служит для удаления слабо сорбирующихся положительно заряженных ионов. Вода выталкивает обратно раствор серной кислоты и удаляет также большую часть твёрдых частиц. В разделительной секции встречным потоком воды смола очищается от мути, от твёрдых частиц, поступивших со смолой, а также от измельчённых зёрен 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.11.27 показана схема японского ионообменного аппарата с пульсирующим перемещением смолы.

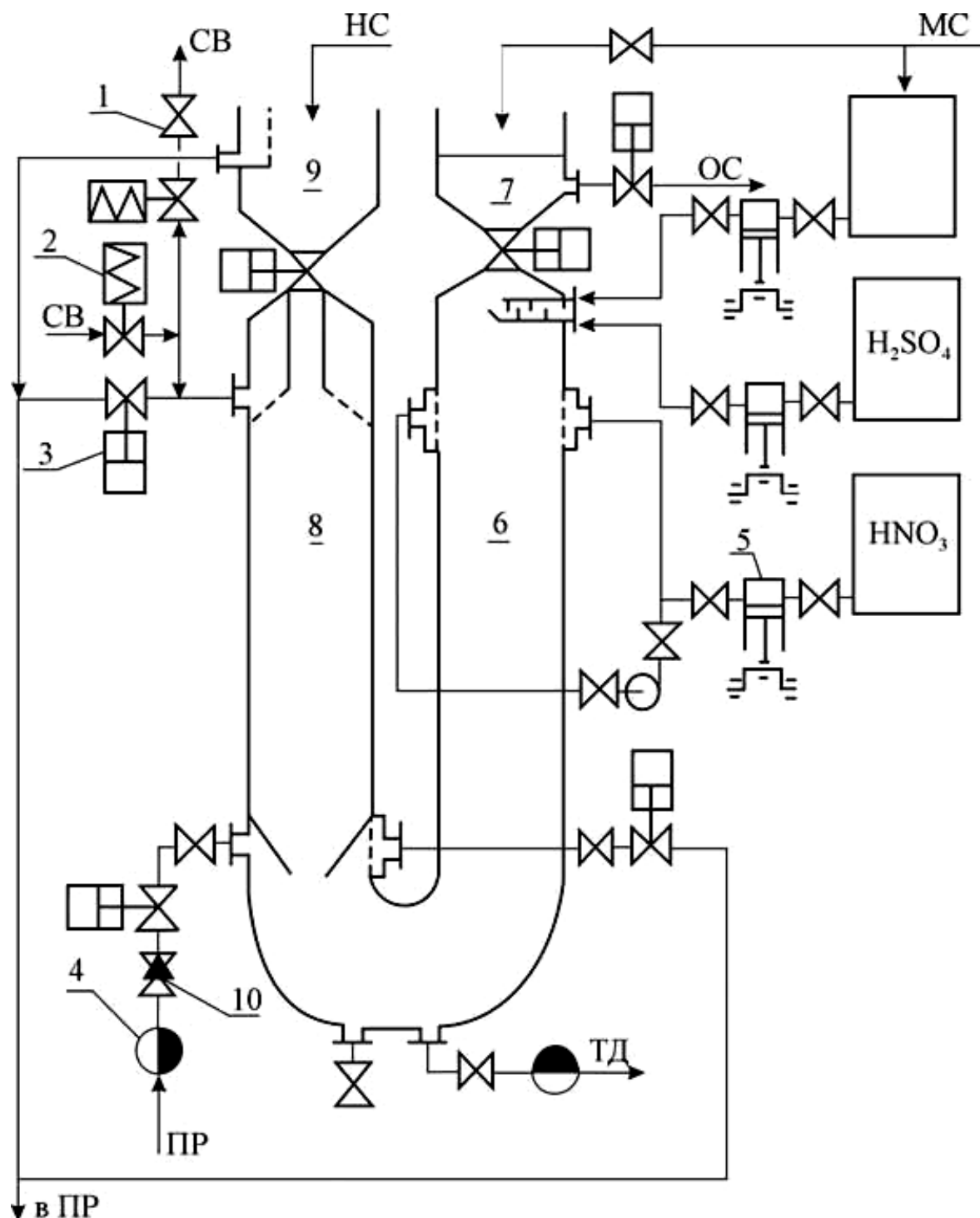


**Рис.11.27. Схема ионообменного аппарата с пульсирующим перемещением смолы:**

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.

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

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



**Рис.11.28. Сорбционно – десорбционная колонна:**

1- вентиль запорный; 2 – вентиль с электро-магнитным приводом; 3 – вентиль с пневмоприводом; 4 – расходомер типа ИР-50; 5 – насос – дозатор; 6 – ветвь сорбции; 7 – разгрузочный бункер; 10 – обратный клапан; ПР – производственный раствор; ТД – товарный десорбат; МС – маточник сорбции; СВ – сжатый воздух; НС – насыщенная смола; ОС – отрегенированная смола.

Аналогичная колонна разработана в Целинном горно-химическом комбинате (разработка под руководством Потапова В.П.). Схема аппарата, названного сорбционно-десорбционной колонной (СДК), представлена на рис. 11.28.

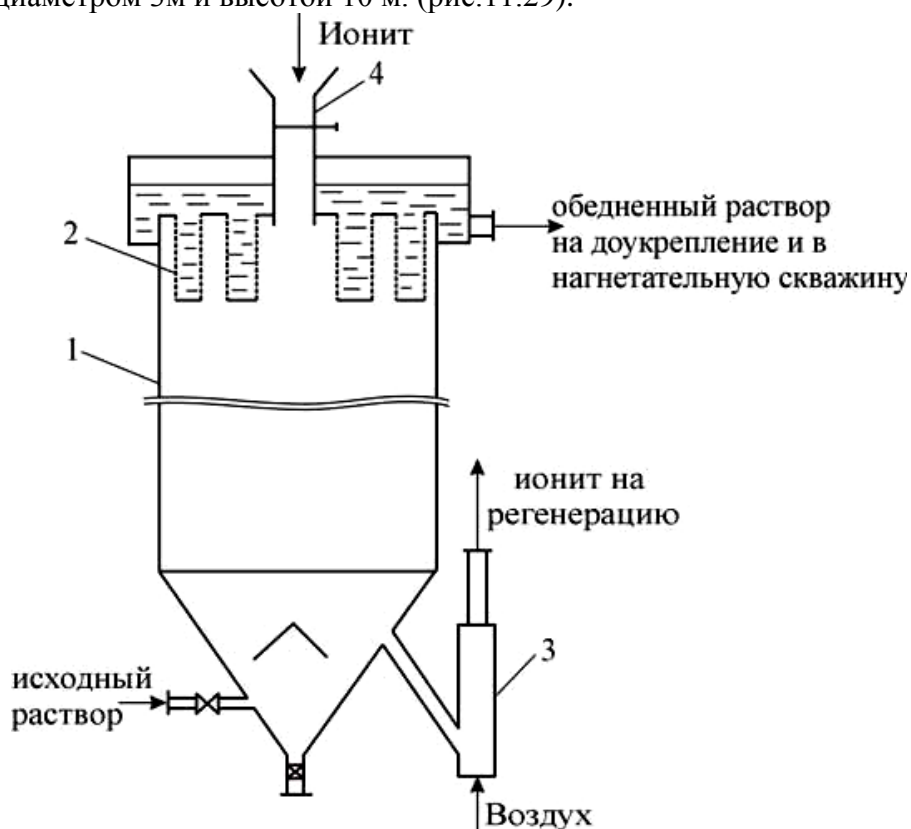
СДК работает полунепрерывно: цикл фильтрации растворов через неподвижный слой смолы чередуется с кратковременным циклом движения смолы. Частота перемещения смолы 5-10 раз в час. Суммарное время циклов движения смолы составляет 10-15% от общего времени работы аппарата.

В начале цикла движения смолы закрываются клапаны подачи и вывода раствора на донасыщение (3,4); клапаны сброса сжатого воздуха (1,2); слива смолы из разгрузочного бункера (7). Открывается клапан выгрузки смолы из зоны (6) в зону (7). СДК готова к движению смолы.

В пульскамеру колонны, расположенной под загрузочным бункером (9) подаётся сжатый воздух, продвигающий раствор и смолу. Часть смолы переходит из зоны (6) в разгрузочный бункер (7). После закрытия клапана между этими зонами открывается клапан сдувки сжатого воздуха (1). Затем открывается клапан между зонами (8 и 9) в зону (8) поступает новая порция смолы из бункера (9). Одновременно открывается клапан вывода маточника донасыщения (3) и слива отрегенированной смолы бункера (7). При заполнении свободного места смолой клапан между зонами (8 и 9) закрывается. Колонна готова к циклу фильтрации (сорбции). Открывается клапан подачи продукционного раствора (4), несколько разбавляющего товарный регенерат, подачи регенерирующего раствора (5), серной кислоты и маточника сорбции для перезарядки смолы в  $SO_4^{2-}$  – форму.

Смола из бункера (9) проходит зону донасыщения товарного регенератом (8), зону регенерации (6), зону перезарядки смолы в  $SO_4^{2-}$  – форму, зону отмывки маточником сорбции в бункере (7), откуда вновь направляется в колонну СНК (рис. 11.29). Товарный регенерат выводится из нижней части колонны на сгибе двух ветвей.

Для извлечения урана из растворов ПВ и КВ используются сорбционные напорные колонны (СНК) диаметром 3м и высотой 10 м. (рис.11.29).



**Рис. 11.29. Сорбционная напорная колонна (СНК):**

1 – корпус; 2 – фильтры; 3 – эрлифт; 4 – загрузочный бункер.

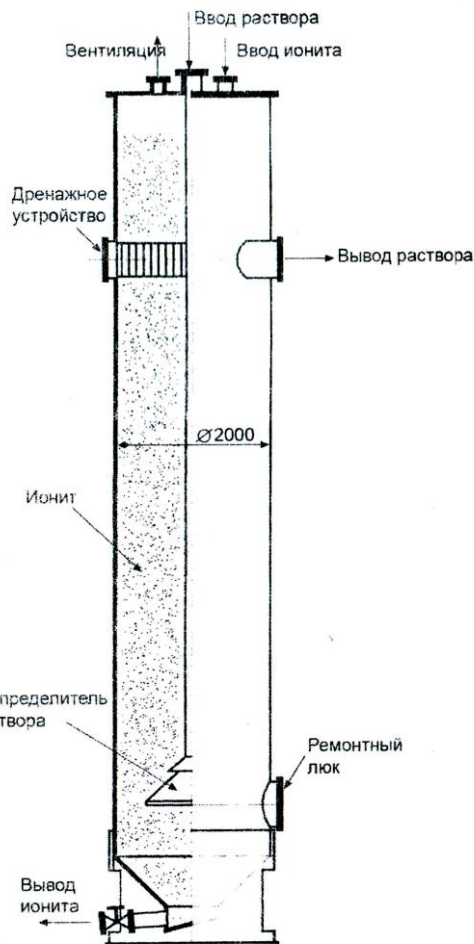
Исходный раствор под давлением подаётся в нижнюю часть колонны и продвигается вверх навстречу потоку смолы. В верхней части колонны раствор проходит фильтр-патроны,

которые задерживают смолу. Далее маточник сорбции направляется в карту, где доукрепляется серной кислотой и вновь закачивается в закачные скважины.

При работе СНК в ней одновременно находятся три слоя смолы. В верхней части колонны находится слой практически свежей смолы, который обеспечивает сбросные содержания урана (1-2 мг/л) в маточных растворах сорбции. В средней части колонны формируется фронт рабочих концентраций. Высота этого фронта зависит от ёмкости смолы, концентрации урана в растворе, скорости движения раствора (25-35 м/ч). Высота этого фронта составляет 5-6 м. В нижней части колонны собирается слой насыщенной смолы.

Колонна работает в полунепрерывном режиме. Периодически, при кратковременном прекращении подачи исходного раствора, в эрлифт подаётся воздух, и из колонны удаляется (разгружается) определённая порция насыщенной смолы. После этого открывается шибер на бункере смолы, и в колонну подаётся свежая (отрегенерированная) смола, объёмом, равным объёму удалённой порции насыщенной смолы. После этого возобновляется подача исходного продуктивного раствора в колонну. При этих операциях фронт рабочих концентраций удерживается в средней части колонны.

Для десорбции урана используют десорбционные колонны, устройство одной из них представлено на рис.11.30.



**Рис.11.30. Устройство десорбционной колонны типа КИ – 2000**

При десорбции урана в десорбционной колонне обеспечивается противоток ионита и раствора путём фильтрации десорбирующего раствора снизу вверх и перемещения ионита сверху вниз. При этом по направлению движения фаз концентрация урана в растворе увеличивается, а в смоле снижается, достигая соответственно максимального и минимального значений после завершения операции десорбции.

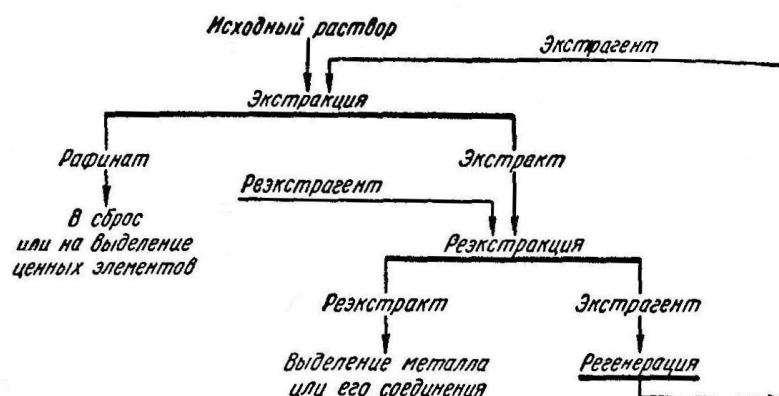
## **ГЛАВА XII. Экстракция урана из растворов**

### **12.1. Основные понятия и сведения об экстракционных процессах**

**Историческая справка.** Экстракционную очистку урана от примесей использовал в своих опытах, проведённых ещё в 40-х годах XIX века, Э. Пелиго (см. Введение). Он установил большую растворимость уранил-нитрата в диэтиловом эфире. Эти наблюдения были использованы в ранних технологических схемах переработки урана.

**Экстракция (жидкостная экстракция)** - процесс извлечения вещества, в частности соединений урана, из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой.

**Реэкстракцией** называется процесс последующего извлечения из органической фазы экстрагированного металла в водный раствор. Органическую фазу возвращают в цикл экстракции (рис.12.1).



**Рис.12.1. Принципиальная схема экстракционного извлечения металла из раствора**

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.

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 см<sup>2</sup> 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 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 химически 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.

*Реэкстракт* – 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 триэтилленгликоля, диизопропиловый эфир, полиалкилбензолы и др.

Основными количественными характеристиками экстракционного процесса являются коэффициент распределения элемента  $\alpha$ , константа распределения соединения  $K_p$ , коэффициент разделения (или фактор разделения)  $\beta$ , 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

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

где  $\alpha$  – коэффициент распределения;  $C_o$  – равновесная концентрация вещества в органической фазе;  $C_v$  – равновесная концентрация вещества в водной фазе.

В этом случае коэффициент распределения постоянен. Это уравнение выражает закон распределения Бертелло-Нернста. На практике закон Бертелло-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  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  – коэффициенты распределения вещества а и б 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.

## 12.2. 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);

$\Phi$  - 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 растворённого вещества, т.е. увеличение 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. Бергто 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,  $C_{орг}/C_{водн} = C''_{орг}/C''_{водн} = C'''_{орг}/C'''_{водн} = \dots = const$ ;  $C_{орг}/C_{водн} = \alpha$ . (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 достаточных больших разведениях. С увеличением же концентрации наблюдается 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 гидролизироваться, образовывать полиядерные комплексы и т.п. Таким образом, закон распределения идеализирован и строго применим лишь в некоторых случаях.

На рис.12.2 показаны изотермы экстракции некоторых систем, интересных для технологии урана.

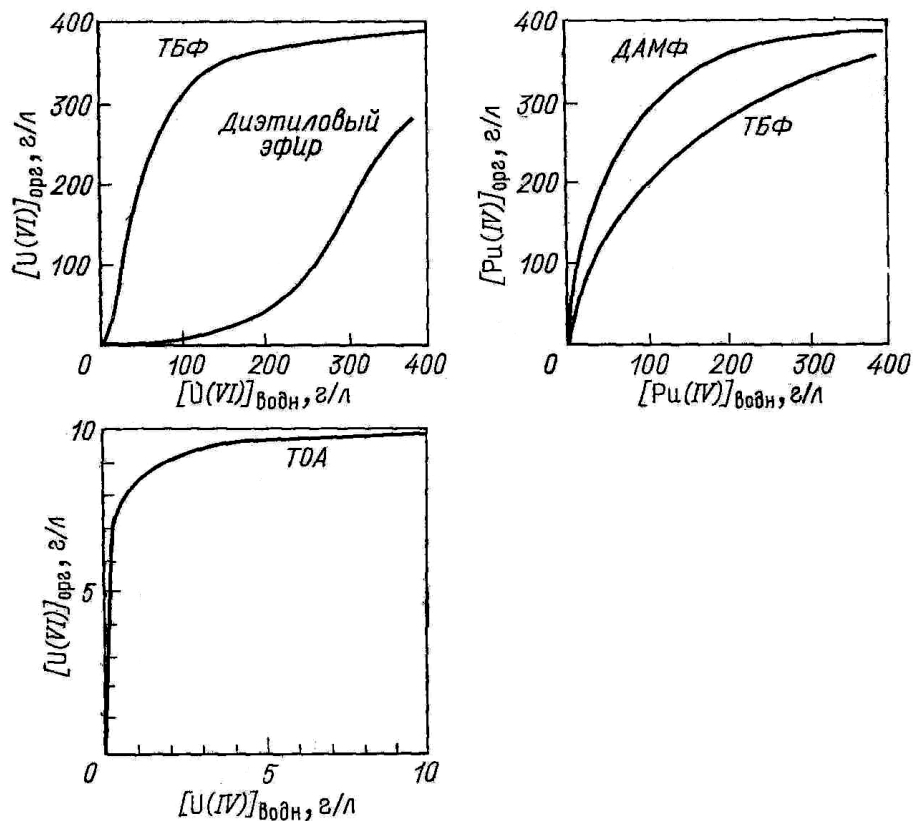


Рис.12.2. Примеры изотерм экстракции

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 равновесия парциальная молярная энергия экстрагируемого вещества (для идентичного вещества в обеих фазах) одинакова в каждой фазе. Их химические потенциалы равны:  $\mu_1 = \mu_2$ . Но  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ , где  $\mu^0$  - химический потенциал в стандартном состоянии (обычно одномолярный раствор со свойствами бесконечно разбавленного раствора);  $a$  - активность раствора с реальной концентрацией.

Отсюда

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \text{ или } a_1/a_2 = \exp [ (\mu_2^0 - \mu_1^0) / RT ] = K,$$

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

$$\alpha = C_{орг}/C_{водн} = a_1\gamma_2 / a_2\gamma_1 = K \gamma_2/\gamma_1,$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  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  $\alpha$  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  $\alpha$  можно добиться хорошего извлечения повторением операций экстрагирования, что позволяет сколь угодно глубоко извлекать продукт 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.

### 12.3. Требования к экстрагентам и разбавителям

Основные требования, предъявляемые к экстрагентам при экстракции урана состоят в следующем.

1. Экстрагент должен обеспечивать высокий коэффициент распределения урана.
2. Экстрагент должен быть максимально селективным по отношению к урану.
3. Разделение фаз после контакта должно проходить быстро и без образования эмульсий.
4. Экстрагент должен иметь низкую растворимость в водной фазе.
5. Удельный вес экстрагента должен отличаться от удельного веса водного ураносодержащего раствора. Обычно удельный вес органической фазы снижают добавкой разбавителя. В некоторых случаях удельный вес органической фазы может быть намного выше, чем водной. Это достигается за счёт использования таких разбавителей как четырёххлористый углерод  $CCl_4$ .
6. Экстрагент должен быть химически стоек к кислотам, щелочам и окислителям.
7. Летучесть, вязкость и токсичность должны быть минимальными.
8. При переработке облучённого урана экстрагент должен обладать радиационной стойкостью.
9. Цена экстрагент и его доступность должны быть приемлемыми.
10. Экстрагент должен легко регенерироваться доступными реагентами.

Вообще следует отметить, что уран из-за своих физико-химических свойств является наиболее подходящим металлом для применения экстракционных процессов по сравнению с другими элементами. Поэтому неслучайно экстракция впервые была применена для урана и получила своё широкое промышленное значение для этого элемента.

При экстракции урана экстрагенты не используются в чистом виде, а только в разбавленном. Разбавителями экстрагентов служат керосин, гексан, бензол, уайт-спирит, дизельное топливо и углеводородное сырьё.

Как правило, разбавитель химически не взаимодействует с извлекаемым металлом, поэтому его называют инертным разбавителем. Однако этот термин условен, так как разбавитель существенно влияет на многие показатели экстракции (табл. 12.2 и 12.4).

Основные требования к разбавителям в технологии урана – экономичность и безопасность. Желательно, чтобы разбавитель был дешёв, не токсичен, имел возможно более высокую температуру вспышки. Из этих соображений обычно в качестве разбавителя используют гидратированный керосин или углеводородное сырьё.

Вот некоторые свойства керосина: в воде практически не растворим, температура кипения  $170-240^{\circ}C$ , удельный вес  $0,74 \text{ г/см}^3$ , вязкость  $0,3-0,5 \text{ сПз}$ .

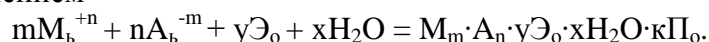
### 12.4. Классификация экстрагентов

Извлечение урана из водной в органическую фазу происходит в результате химического взаимодействия гидратированных ионов урана с экстрагентами с получением новых соединений, растворимых в избытке экстрагента или в смеси экстрагентов.

Экстрагенты подразделяются на три группы: нейтральные, анионообменные (органические основания) и катионнообменные (органические кислоты) и

**Нейтральные экстрагенты** – класс органических растворителей, имеющие 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.

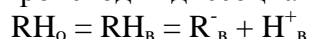
Молекула электролита сольватируется вследствие координации кислорода к центральному атому.

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  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 2(C_2H_5)_2O$ .

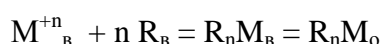
**Анионообменные (органические основания) экстрагенты** – это класс органических растворителей, выделение ионов металлов которыми можно описать как процесс ионного обмена на жидких анионитах. Следовательно, распределение электролитов между водной и органическими фазами происходит только тогда, когда 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, и поэтому его экстракция с помощью этого класса экстрагентов нашла широкое применение.

**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.

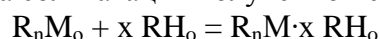
В общем, механизм экстракции катиона  $M^{+n}$  этими экстрагентами может быть представлен следующим образом. Вначале происходит диссоциация жидкого катионообменника:



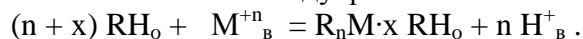
Потом происходит образование соли из катиона и аниона экстрагента и её распределение



В органической фазе вероятно сольватация полученной соли с экстрагентом



Суммарно распределение иона металла между фазами запишется



Уравнение изотермы для этого распределения имеет вид

$$\lg \alpha = K - n \cdot pH,$$

где  $K$  – константа равновесия экстракции.

## 12.5. Экстракция урана нейтральными органическими растворителями

Нейтральные органические растворители в зависимости оттого, с чем связан с молекулами экстрагента атом кислорода, 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 определённым 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 соединений экстрагентом.

Рассмотрим экстракцию урана нейтральным фосфорорганическим экстрагентом (ТБФ) и эфиром.

Экстракция уранил – нитрата трибутилфосфатом протекает по уравнению

$$\text{UO}^{+2}_{2(\text{ВОДН})} + 2\text{NO}^{-3}_{(\text{ВОДН})} + 2\text{ТБФ}_{(\text{ОРГ})} = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ТБФ}]_{(\text{ОРГ})}$$

Экстракция уранил – нитрата диэтиловым эфиром описывается уравнением

$$\text{UO}^{+2}_{2(\text{ВОДН})} + 2\text{NO}^{-3}_{(\text{ВОДН})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ВОДН})} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_{(\text{ОРГ})} = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_{(\text{ОРГ})}$$

Это типичные реакции комплексообразования с вытеснением воды из внутренней координационной сферы комплекса. В табл.12.1 приведены некоторые свойства нейтральных экстрагентов, получивших наибольшее распространение при экстракции урана в лабораторной и промышленной практике

Таблица 12.1

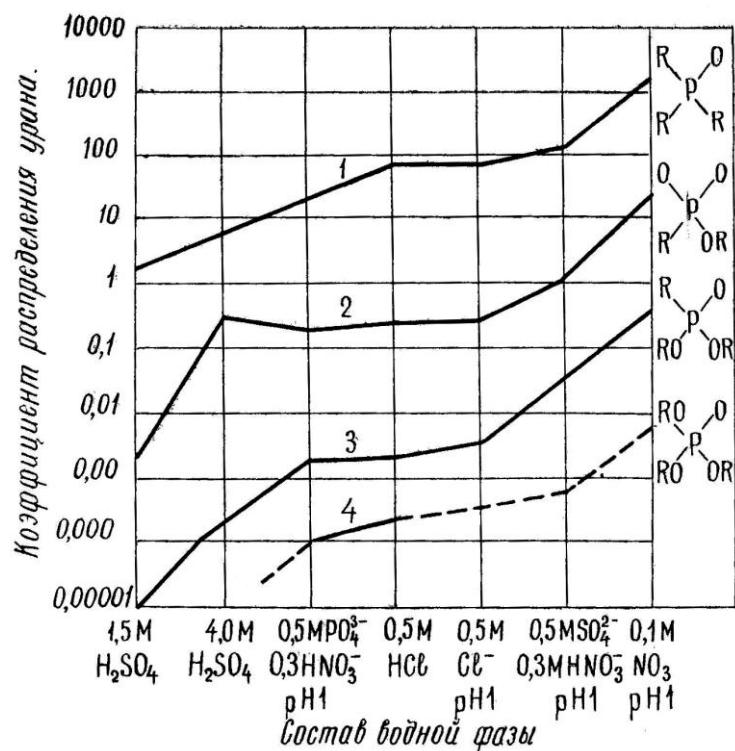
**Свойства некоторых нейтральных экстрагентов**

Экстрагент,..... формула	Т кипения, °С	Растворимость в воде, г/100г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Т вспышки, °С	Вязкость, сПз
Диэтиловый эфир (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	34,5	7,5	0,71	- 41	0,24
Метилизобутилкетон (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> CO – CH <sub>3</sub>	73,6	3,7	0,81	- 7	-
Трибутилфосфат (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	289	0,6	0,97	145	3,45
Диизоамилметилфосфонат (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> PO	256	1,9	0,95		4,48
Триоктилфосфиноксид (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> PO	210-225	0,08	0,91		

Наибольшее применение из нейтральных органических растворителей получили ФОНС, вследствие, во-первых, из-за низкой растворимости в водной фазе и, во-вторых, по причине их высокой экстрагирующей способности, позволяющей работать с сильно разбавленными растворами экстрагентов.

Среди фосфорорганических соединений экстракционная способность изменяться в ряду:

фосфат<фосфонат<фосфинат<фосфиноксид (рис.12.3.)



**Рис.12.3. Экстракционная способность фосфорорганических соединений:**  
 1 – фосфиноксиды; 2 – фосфинаты; 3 – фосфонаты; 4 – фосфаты.

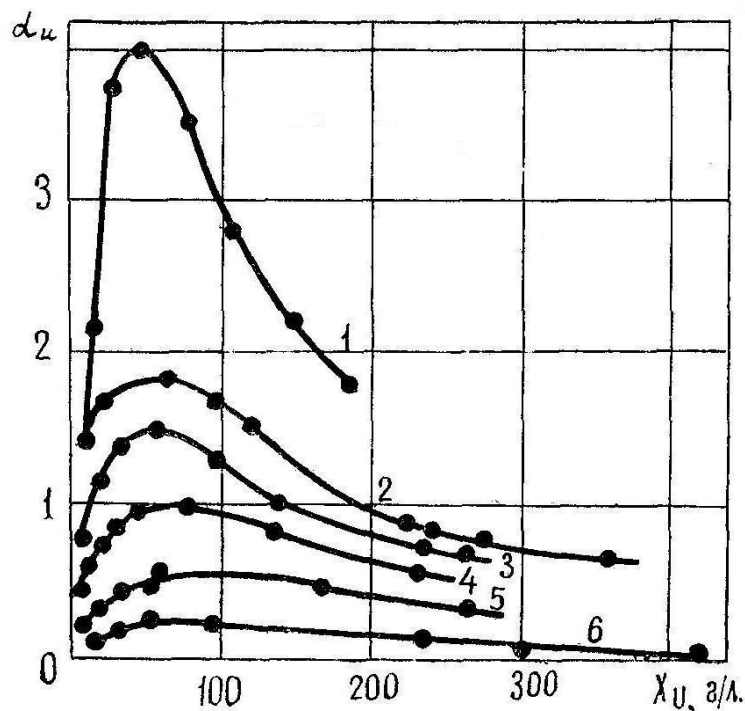
В этой же зависимости находится растворимость ФОНС в воде, причём растворимость уменьшается с увеличением цепи углеводородного радикала.

Экстракция урана в ТБФ лучше всего протекает азотнокислых растворов, 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 повышения коэффициента распределения ведет к росту концентрации сольвата и при достаточно большой концентрации соли наступает насыщение экстрагента. На рис.12.4 показана полученная экспериментально зависимость коэффициента распределения урана от концентрации уранилнитрата в водной фазе для различных концентраций ТБФ. Концентрация азотной кислоты 0,05M.

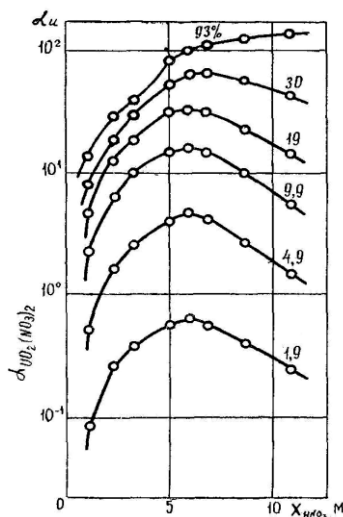


**Рис.12.4. Зависимость коэффициента распределения урана от концентрации уранил-нитрата в растворе:**

1 – 100 % ТБФ; 2 – 50% ТБФ в дибутиловом эфире; 3 – 40% ТБФ в керосине; 5 – 20% ТБФ в керосине; 6 – 10% ТБФ в керосине.

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*.



**Рис.12.5. Зависимость коэффициента распределения урана от концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе (числа у кривых – концентрация ТБФ)**

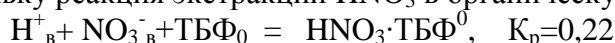
Высаливающее действие вытекает из закона действующих масс и не зависит от индивидуальности высаливателя. Однако опытным путем установлено, что  $\alpha$  зависит от концентрации и природы катиона высаливателя, что объясняет его гидратацией. Действие высаливателей тем сильнее, чем больше гидротирован катион высаливателя. Объяснение этому

факту состоит в межмолекулярных 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.

Далее рассмотрим влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на коэффициент распределения урана (рис.12.5).

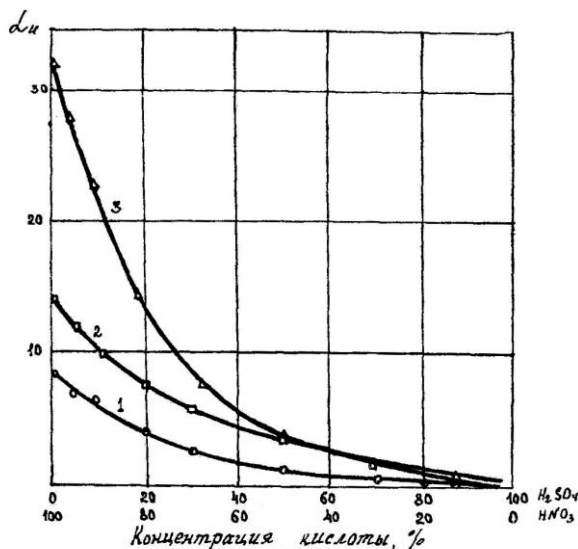
С увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  коэффициент распределения нитратов уранила вначале возрастает, достигает максимума и начинает уменьшаться. Это объясняется тем, что в этой области концентрации азотной кислоты она является уже высаливателем из экстрагента (всаливатель), поскольку реакция экстракции  $\text{HNO}_3$  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 ТБФ :  $\text{HClO}_4$ , так как последняя сольватируется большим количеством экстрагента, а так же серную кислоту из высококонцентрированных растворов.

Из большего 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 положительным образом (рис.12.6).



**Рис.12.6. 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.

Реэкстракция урана с ТБФ легко осуществляется водой, ТОФО и ДФМФ требует для осуществления реэкстракции применение карбонатных растворов щелочных металлов или аммония.

### 12.6. Экстракция урана основными (анионообменными)

## органическими растворителями

Наиболее яркими представителями этого класса экстрагентов являются амины. Амины – это основные экстрагенты, представляющие собой продукты замещения водорода аммиака углеводородными радикалами  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , которые могут быть и одинаковыми и различными:

$R_1H_2N$  – первичные амины;

$R_1R_2HN$  – вторичные амины;

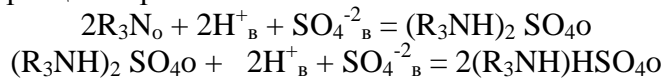
$R_1R_2R_3N$  – третичные амины.

В промышленности наибольшее распространение получил три – Н – октиламин. Этот экстрагент имеет следующие физико-химические свойства: температура кипения –  $340^{\circ}C$ ; растворимость в воде 0,0007 г/100г воды; удельный вес  $0,82 \text{ г/см}^3$ ; температура вспышки  $145^{\circ}C$ ; молекулярный вес 353,6, вязкость 6,02 сПз.

Амины экстрагируют минеральные кислоты из водных растворов по реакции

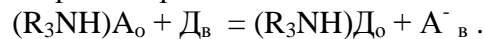


Конкретно для экстракции серной кислоты

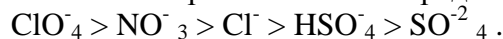


Последняя реакция образования бисульфата амина протекает при более высоких концентрациях серной кислоты.

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 твёрдыми анионитами жидкие анионообменные органические экстрагенты имеют более высокие кинетические характеристики. Объяснение этому факту состоит в том, что при циркуляции внутри капли всё время происходит ионный обмен.

Механизм экстракции урана солями аминов можно представить либо:

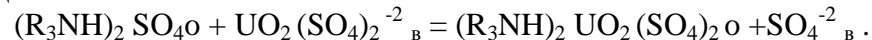
1) как реакцию присоединения



В этом случае амин можно рассматривать как экстрагент электроннодонорного типа. Роль нуклеофильного центра играет анион, входящий в состав аминов.

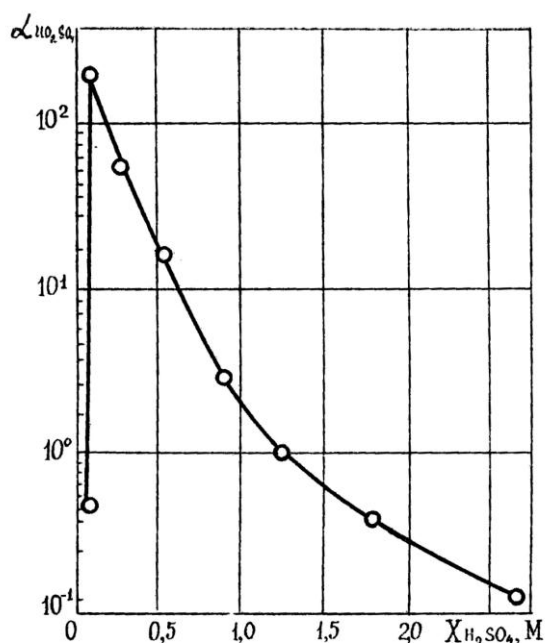
Либо:

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 pH 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).

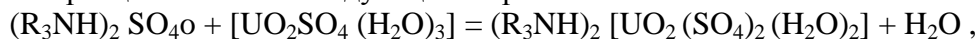
Таким образом, экстракция урана снижается с увеличением концентрации ионов водорода и концентрации сульфат-ионов (рис.12.7).



**Рис.12.7. Зависимость коэффициента распределения урана при экстракции его ТОА в бензоле от концентрации серной кислоты**

Существенно, что экстракция урана аминами протекает только в том случае, когда водная фаза содержит ионы водорода в количестве, достаточном для превращения амина в замещённую соль аммония, так как экстрагентами могут быть только соли аминов.

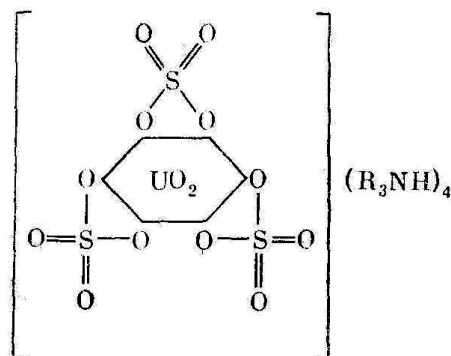
С позиций координационной теории более правильно описать реакцию комплексообразования при экстракции аминами следующим образом:



т.е. и в этом случае наблюдается вытеснение воды, что подтверждает её 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.12.8.



**Рис.12.8. Координационное соединение уранилсульфата с амином**

При экстракции урана аминами существенное влияние на показатели экстракции оказывают свойства и природа разбавителя (табл.12.2).

Бензол и Амско Д-95 (смесь ароматических углеводородов) наиболее употребительные разбавители для аминов. Трудность применения керосина сопряжена с образованием в процессе экстракции трёх фаз. В целях предотвращения этого явления в органическую фазу вводят спирты фракции С<sub>7</sub> – С<sub>9</sub> или ТБФ.

Таблица 12.2

**Влияние разбавителя на экстракцию урана из сернокислых растворов с применением ТОА**

Разбавитель	Коэффициент распределения U при концентрации H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , М	
	0,02	1,0
CCl <sub>4</sub>	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.12.3). Увеличение температуры приводит к повышению растворимости сульфата амина в органической фазе.

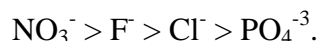
Таблица 12.3

**Влияние температуры на экстракцию урана из сернокислых растворов (рН =1,0) с применением 0,11 М сульфата ТОА в бутилбензоле**

Температура, °С	20	40	60	80
Коэффициент распределения U	320	298	230	180
Время расслаивания фаз, мин	35	12	7	2

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:

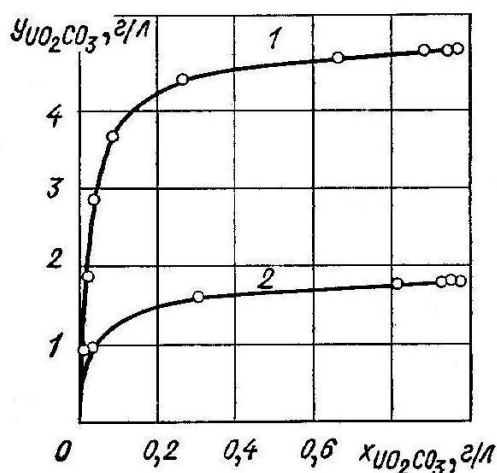


Влияние примесей катионного характера неодинаково. Очень плохо экстрагируются ионы цинка, марганца, меди, кобальта, никеля и алюминия. Ионы трёхвалентного железа, четырёх и пятивалентного ванадия экстрагируются хорошо, а шестивалентный молибден экстрагируется даже лучше урана. Хорошо аминами экстрагируется и четырёхвалентный уран.

**Четвертичные аммониевые основания (ЧАО)** – это основные, анионообменные экстрагенты, представляющие собой продукты, в которых атом азота связан с органическими радикалами четырьмя ковалентными связями и одной ионной связью с анионом: (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> R<sub>4</sub> N)A. Вследствие того, что ЧАО являются более слабыми, чем амины, основаниями, их экстракционная способность выше, чем у третичных аминов. Поэтому ЧАО могут быть исполь-

зованы для экстракции урана из нейтральных и карбонатных сред. Наиболее изучено применение хлорида бензилдиметилцетиламмония для экстракции урана из карбонатных растворов.

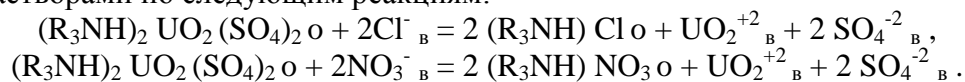
В качестве примера на рис.12.9 приведены изотермы экстракции урана из карбонатных растворов с применением в качестве ЧАО хлорида бензилдиметилцетиламмония.



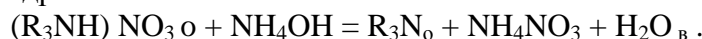
**Рис.12.9. Изотермы экстракции урана из раствора 15 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с применением хлорида бензилдиметилцетиламмония в керосине:**

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:

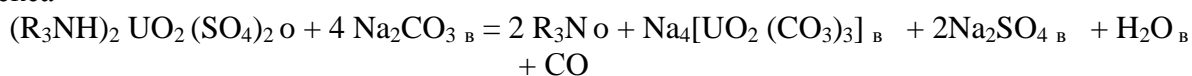


Хотя нитрат более эффективен, чем хлорид, предпочтение отдаётся последнему, ввиду его меньшей стоимости. Амины в хлор – или нитрат – формах могут быть возвращены на операцию экстракции, однако, экстракционная способность аминов будет менее эффективна. Чтобы предотвратить снижение экстракционной способности, 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 щёлочи или аммиака, или пульпой окиси магния



Резкстрагирующие растворы более эффективны, чем осадительные реэкстрагенты вследствие того, что образование осадков диуранатов 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 щёлочи.

### 12.7. Экстракция урана катионообменными органическими растворителями

Как было отмечено в разделе 12.4, уравнение изотермы для экстракции урана катионообменными органическими растворителями имеет вид

$$\lg \alpha = K - n \cdot \text{pH},$$

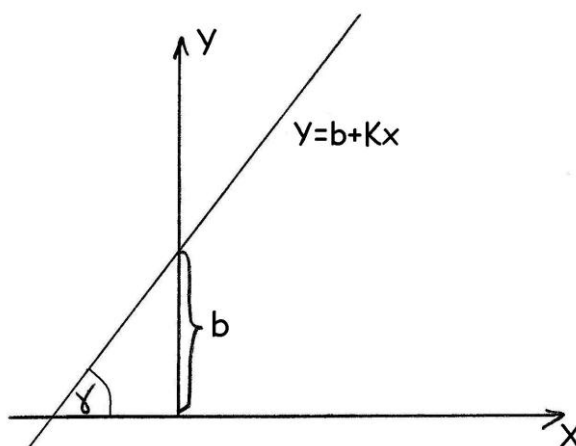
где  $K$  – константа равновесия экстракции.

Рассмотрим определение констант экстракции  $K$  и  $n$ .

Из аналитической геометрии уравнение всякой прямой, не параллельной оси ординат, выражается уравнением

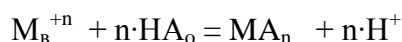
$$Y = b + K \cdot X,$$

где  $K = \text{tg } \gamma$ ;  $b$  – отрезок, отсекаемый прямой по оси  $Y$  (рис.12.10).



**Рис.12.10. Графическое выражение зависимости  $Y = b + K \cdot X$ .**

Для экстракции металла катионообменным экстрагентом уравнение экстракции может быть представлено в виде



Константа равновесия (экстракции) определяется из соотношения

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MA}_n] \cdot [\text{H}^+]^n}{[M_B^{+n}] \cdot [\text{HA}_o]^n}.$$

Коэффициент распределения  $\alpha$ , получаемый опытным путём, равен

$$\alpha = \frac{[\text{MA}_n]}{[M_B^{+n}]},$$

то уравнение можно представить в виде

$$K_{\text{ex}} = \alpha \cdot [\text{H}^+]^n / [\text{HA}_o]^n.$$

Логарифмируя выражение, имеем

$$\lg \alpha = \lg K_{\text{ex}} + n \cdot \lg[\text{HA}_o] - n \cdot \lg[\text{H}^+]$$

Обозначив

$$\lg K_{\text{ex}} - n \cdot \lg[\text{H}^+] = K,$$

Имеем выражение

$$\lg \alpha = K + n \cdot \lg[\text{HA}_o],$$

которое представляет собой уравнение прямой в координатах  $\lg \alpha = f \lg[\text{HA}_o]$ .

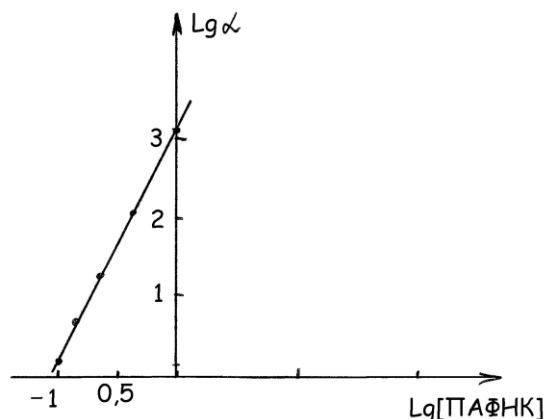
Экспериментально при постоянном значении pH водной фазы снимают зависимость коэффициента распределения металла от концентрации экстрагента. Строят зависимость, откладывая по оси ординат  $\lg \alpha$ , а по оси абсцисс  $\lg[\text{HA}_o]$ .

Из полученной графической зависимости находят  $n = \text{tg } \gamma$ , и  $b = K = \lg K_{\text{ex}} - n \cdot \lg[\text{H}^+]$

Таким образом, константа равновесия (экстракции) из уравнения выражается уравнением

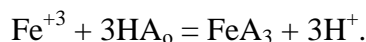
$$\lg K_{\text{ex}} = K - n \cdot \text{pH}.$$

Рассмотрим конкретный пример определения констант экстракции на примере экстракции  $\text{Fe}^{+3}$  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  $\text{Fe}^{+3}$  0,01 М;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 М, pH=0,5. В статических условиях проводят экстракцию железа при отношении фаз О:В = 1:1, температуре 20<sup>0</sup>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  $\alpha$ . Логарифмируют значения концентраций экстрагента и соответствующие им значения коэффициентов распределения. Строят зависимость в координатах  $\lg \alpha = f \lg[\text{ПАФНК}]$  (рис.12.11).



**Рис.12.11. 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  $\lg K_{\text{ex}} = K - n \cdot \text{pH} = 3,2 - 3 \cdot 0,5 = 1,7$ .

Из катионообменных экстрагентов в гидрометаллургии урана нашли применение ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), додецилфосфорная кислота (ДДФК) и полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК).

Д2ЭГФК –  $\text{H}(\text{iC}_8\text{H}_{17})\text{PO}_4$  – имеет следующие основные физико-химические свойства: молекулярная масса – 322; температура кипения – 292<sup>0</sup> С; температура вспышки – 476<sup>0</sup> С; удельный вес 0,975 г/см<sup>3</sup>; вязкость при 25<sup>0</sup> 4,22 сПз,  $\rho_{20} = 1,4443$ .

ДДФК –  $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ .

ПАФНК – новый тип азот- и фосфорсодержащих полимерных жидких катионообменников. экстрагент представляет собой многоосновной, полифункциональный полимер. В органической фазе возможно образование многоядерных соединений. ПАФНК получают путём алкилирования фосфонитрилхлорида  $(\text{PNCl}_2)_n$  спиртами. Например, обработкой фосфонитрилхлорида 2-этилгексисловым спиртом с последующим кислотным гидролизом при добавлении воды производят поли-2-этилгексилфосфонитрильную кислоту (П2ЭГФНК).

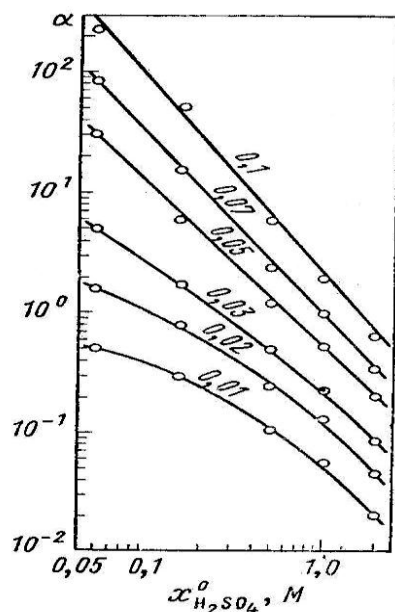
Удельный вес 90 % - ной П2ЭГФНК равен  $1,05 \text{ г/см}^3$ , растворимость в воде  $20 \text{ мг/л}$ , средний молекулярный вес – 2000.

Лучшими растворителями Д2ЭГФК и ПАФНК являются керосин и углеводородное сырьё (УВС).

Экстракцию урана с помощью Д2ЭГФК и П2ЭГФНК можно представить уравнением  $\text{UO}^{+2}_2 \text{ в} + 2\text{RHPO}_4 \text{ о} = \text{UO}_2(\text{RHPO}_4)_2 \text{ о} + 2\text{H}^+_{\text{в}}$ .

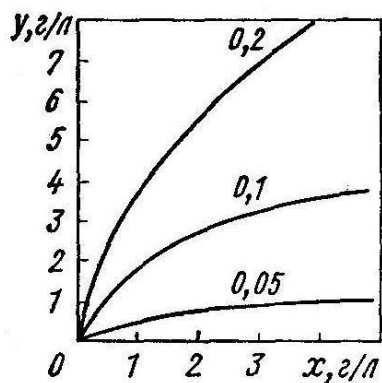
Рассмотрим влияние основных факторов, определяющих экстракцию урана катионо-обменными экстрагентами.

Экстракционная способность снижается с повышением концентрации кислот (снижением pH) в растворе. На рис.12.12 представлены зависимости коэффициента распределения урана от концентрации серной кислоты при различных значениях концентрации Д2ЭГФК, из которых видно, что с повышением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $0,05 \text{ М}$  до  $1,0 \text{ М}$  коэффициент распределения урана снижается почти в 100 раз.



**Рис.12.12. Зависимости коэффициента распределения урана от концентрации серной кислоты при различных значениях концентрации Д2ЭГФК**  
(числа у кривых концентрация экстрагента, М).

Повышение концентрации экстрагента приводит как к увеличению коэффициента распределения урана (рис. 12.12), так и к насыщению экстрагента ураном, о чём свидетельствуют изотермы экстракции, приведённые на рис. 12.13.



**Рис.12.13. Изотермы экстракции урана из раствора  $1,04 \text{ М H}_3\text{PO}_4$  (числа у кривых – концентрация Д2ЭГФК, М).**

Влияние разбавителей на коэффициент распределения урана при его экстракции 0,1 М Д2ЭГФК из раствора серной кислоты концентрации 0,5 М при температуре 20<sup>0</sup> С представлено в табл.12.4.

Таблица 12.4

**Влияние разбавителей на коэффициент распределения урана при экстракции Д2ЭГФК**

Разбавитель	$\alpha$	Разбавитель	$\alpha$
Гексан	4,67	Толуол	1,56
Керосин	5,94	Хлороформ	0,44
Циклогексан	4,65	Хлорбензол	1,50
CCl <sub>4</sub>	1,70	о – Дихлорбензол	1,80
Бензол	1,01	Дихлорэтан	2,02

Лучшими растворителями Д2ЭГФК и ПАФНК являются керосин и углеводородное сырьё (УВС).

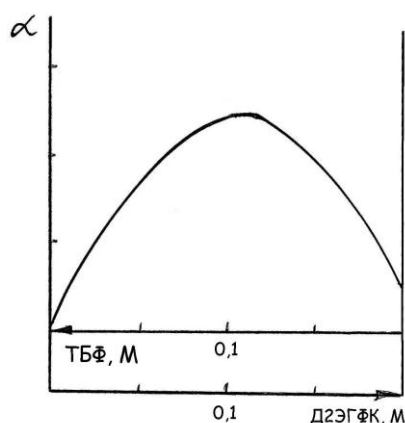
На экстракцию урана существенное влияние оказывают примеси металлов, находящиеся в жидкой фазе в катионной форме: Fe<sup>+3</sup>, Zr<sup>+4</sup>, Th<sup>+4</sup>, Ce<sup>+4</sup> и др. Все эти примеси снижают насыщение экстрагента ураном и усложняют дальнейшую технологию, вследствие необходимости их отделения.

Реэкстракцию урана с насыщенных Д2ЭГФК и ПАФНК осуществляют растворами карбоната - бикарбоната натрия (10%) или аммония (15%). Если проводят экстракцию четырёхвалентного урана, то его реэкстракцию лучше проводить смесью серной и плавиковой кислот.

**12.8. Синергетический эффект при экстракции урана**

Синергетическим эффектом (синергизмом) называется явление, когда эффективность действия смеси экстрагентов значительно выше суммарного действия экстрагентов в отдельности.

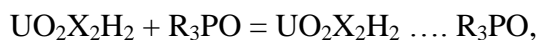
В экстракционной технологии урана синергизм имеет большое практическое значение. В частности, при сочетании Д2ЭГФК с ТБФ и с ТОФО получают очень большое увеличение коэффициента распределения урана. Причём, экстракционная способность такой смеси значительно выше суммарной экстракционной способности отдельных 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.12.14 приведена графическая иллюстрация синергетического эффекта.



**Рис.12.14. 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.

### 12.9. 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 твёрдых взвесей, которые стабилизируют эмульсию. Такими твёрдыми 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 серноокислых растворов является наличие кремниевой кислоты, её 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 ( $\alpha$  – форма) и полимерной ( $\beta$ - и  $\gamma$  – формы). В табл.12.5 приведены данные по эмульгируемости растворов в зависимости от содержания полимерного кремния.

Таблица 12.5

**Эмульгируемость растворов в зависимости от содержания  $SiO_2$**

Проба	$SiO_2$ (общее), г/л	$SiO_2$ ( $\alpha$ – 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.12.5 отчётливо 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 О:В = 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 твёрдых взвесей фильтрацией, осветлением или другими методами уменьшают вероятность образования полимерных цепей за счёт снижения общего количества растворённого кремния в растворах и осаждения полимеров на фильтрующем материале.

### 12.10. Реэкстракция урана

Назначение реэкстракции – извлечение урана из органической фазы (экстракта) в водную (реэкстракт) с последующим возвращением отреэкстрагированной органической фазы в экстракционный цикл для экстракции урана из новых порций водного раствора (рис.12.1).

Обычно экстракт перед реэкстракцией промывают чистой или слабо подкисленной водой для удаления примесей и эмульсий. Объём промывочной жидкости составляет 10-15% объёма исходного раствора, но с ней удаляется до 90% захваченных примесей. Промывной раствор направляют в оборот на экстракцию.

В физико-химическом отношении реэкстракция – процесс, обратный экстракции. При этом надо помнить: чем эффективнее экстрагент по отношению к урану и чем больше коэффициент распределения урана при экстракции, тем сложнее протекает реэкстракция.

Подбор реэкстрагирующих растворов зависит также от вида экстрагента. Для нейтральных экстрагентов, например ТБФ, реэкстракция урана происходит сравнительно просто, так как сольваты не очень стойки и сравнительно легко отдают уран. Поэтому в качестве реэкстрагентов применяют обычную или слабо подкисленную азотной кислотой воду. Повышение температуры положительно сказывается на полноте реэкстракции урана (табл.12.6).

Таблица 12.6

#### Результаты по реэкстракции урана из 0,5 М ТБФ в керосине подкисленной водой (3 г/л HNO<sub>3</sub>)

Исходная концентрация урана в экстракте 25,6 г/л, О:В = 1:1

Температура реэкстракции, °С	Остаточная концентрация U в экстракте, г/л	Концентрация U в реэкстракте, г/л	Полнота реэкстракции, %
25	2,5	23,1	90,23
35	2,0	23,6	92,18
50	1,4	24,2	94,53
60	1,2	24,4	95,31

Для катионнообменных экстрагентов азотная и серная кислота реэкстрагируют уран плохо и поэтому не применяются. Удовлетворительная полнота реэкстракции урана достигается лишь смесью 10 М HCl + 10 М HF. Для экстракции урана с этих экстрагентов чаще всего применяют растворы карбонат-бикарбоната натрия или карбонат - бикарбоната аммония, поскольку образующийся в водной фазе уранилтрикарбонатный комплекс значительно устойчивее органических комплексов урана. Результаты по реэкстракции урана из 0,1 М раствора Д2ЭГФК в УВС представлены в табл. 12.7.

Таблица 12.7

### Результаты по реэкстракции урана из 0,1 М ДЭГФК в УВС

Исходная концентрация урана в экстракте 4,7 г/л, О:В = 1:1

Реэкстрагирующий раствор	Остаточная концентрация U в экстракте, г/л	Концентрация U в реэкстракте, г/л	Полнота реэкстракции, %
100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 50 г/л $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	0,7	4,0	85,1
100 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,3	4,4	93,6

Четырёхвалентный уран образует с катионообменными экстрагентами весьма устойчивые комплексы. При этом для реэкстракции можно использовать разбавленные растворы HF или  $\text{NH}_4\text{F}$ . В результате происходит твёрдофазная реэкстракция урана, который выпадает в осадок в виде  $\text{UF}_4$ . Это сдвигает равновесие в сторону извлечения урана из органической фазы.

Реэкстракция урана из анионообменных экстрагентов напоминает аналогичный процесс десорбции урана из сильноосновных анионитов. Для экстракции из этого типа экстрагентов используют растворы хлорида или нитрата аммония, а также растворы карбонат-бикарбоната натрия или карбонат - бикарбоната аммония. Сравнительные результаты по реэкстракции урана из 0,1 М раствора ТОА различными реэкстрагентами представлены в табл. 12.8.

Таблица 12.8

### Результаты по реэкстракции урана из 0,1 М раствора ТОА

Исходная концентрация урана в экстракте 2,5 г/л

Реэкстрагент	Температура, °С	Время контакта, мин	Соотношение О:В	
2% -ный $\text{Na}_2\text{CO}_3$	20	2	1:1	99,3
2% -ный $\text{NaOH}$	20	2	1:1	99,9
0,1 М $\text{HCl}$ + 0,9 М $\text{MNH}_4\text{Cl}$	20	2	1:1	92,0
0,1 М $\text{HNO}_3$	20	2	1:1	97,0
0,1 М $\text{HNO}_3$ + 0,9 М $\text{NH}_4\text{NO}_3$	40	5	8:1	95,0
8% -ный $\text{Na}_2\text{CO}_3$	40	60	8:1	98,0

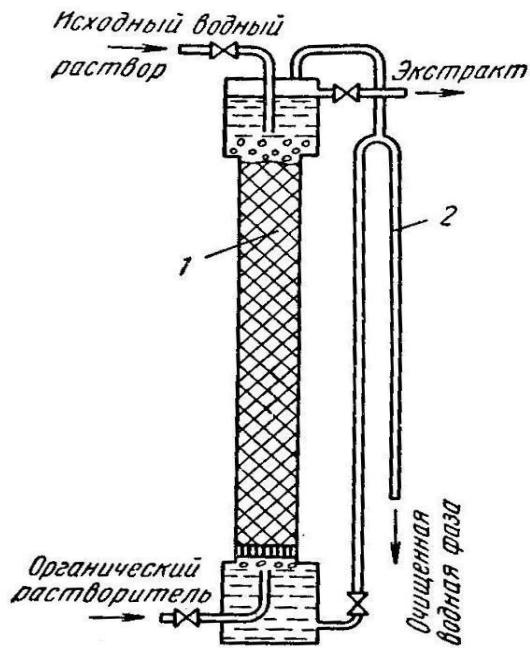
### 12.11. Аппаратурное оформление процессов экстракции

Непрерывные противоточные процессы экстракции осуществляются в:

- колоннах с насадкой или тарельчатых колоннах с пульсацией;
- экстракторах типа смеситель – отстойник;
- центробежных экстракторах.

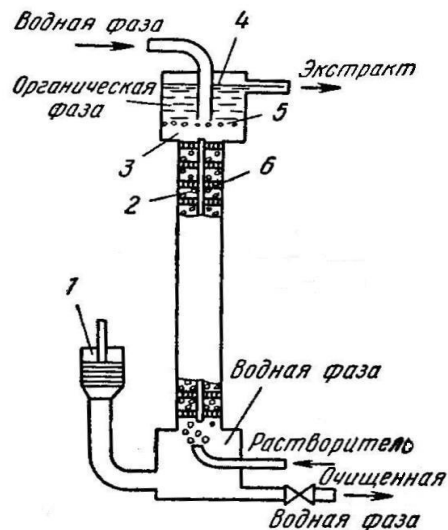
В колонных экстракторах водный раствор и органическая фаза движутся навстречу друг другу. Для увеличения поверхности контакта фаз колонну заполняют насадкой (например, в форме колец) или устанавливают в ней ряд дырчатых перегородок (тарельчатые колонны).

На рис.12.15 показана схема экстракционной колонны с насадкой. Органическая фаза, как более лёгкая, обычно поступает в нижнюю часть колонны, а исходный водный раствор подаётся сверху.



**Рис.12.15. Схема экстракционной колонны с насадкой:**  
 1 – колонна с насадкой; 2 – сифонная трубка для вывода рафината.

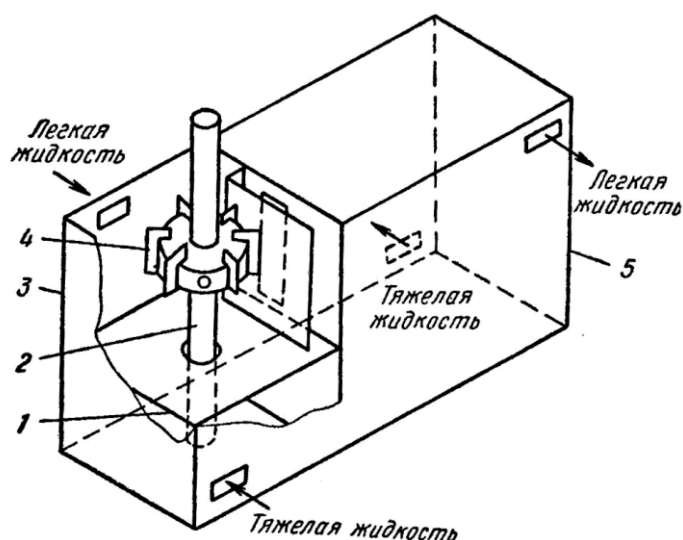
В верхней части колонны, где нет насадки, происходит разделение фаз и вывод органического экстракта. Водная фаза выводится снизу через сифонную трубку, служащую для поддержания постоянного уровня водной фазы в аппарате. Противоточное перемещение жидкостей в насадочных или тарельчатых колоннах обеспечивается только за счёт действия силы тяжести. Поэтому они применимы лишь при достаточном различии плотностей водной и органической фаз.



**Рис.12.16. 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.

Эффективность колонн с насадкой или дырчатыми тарелками сильно повышается, если потокам жидкости в колонне сообщить обратно – поступательные пульсации, создаваемые поршневыми насосами или другими устройствами. В пульсирующих колоннах с дырчатыми тарелками (рис.12.16) 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.

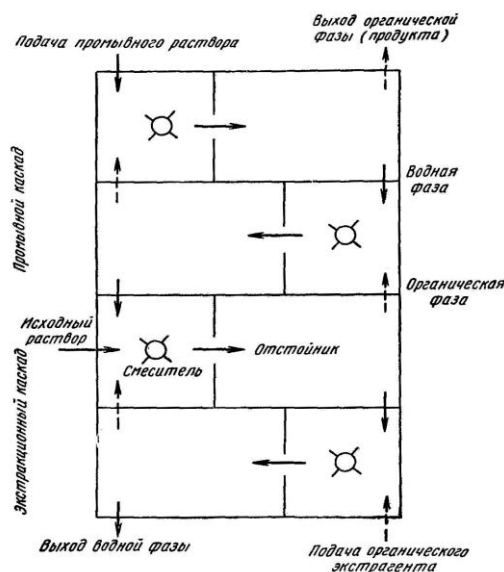
В промышленной практике экстракции урана наибольшее распространение получили смесители – отстойники. Эти аппараты состоят из камеры смещения фаз с помощью мешалок или насоса – смесителя и камеры отстаивания (разделения) фаз. На рис.12.17 показана отдельная ячейка смесителя – отстойника с насосом – смесителем.



**Рис.12.17. Ячейка экстрактора типа смеситель – отстойник:**

1 – перегородка; 2 – полый вал; 3 – камера смешения; 4 – турбинка; 5 – камера отстаивания.

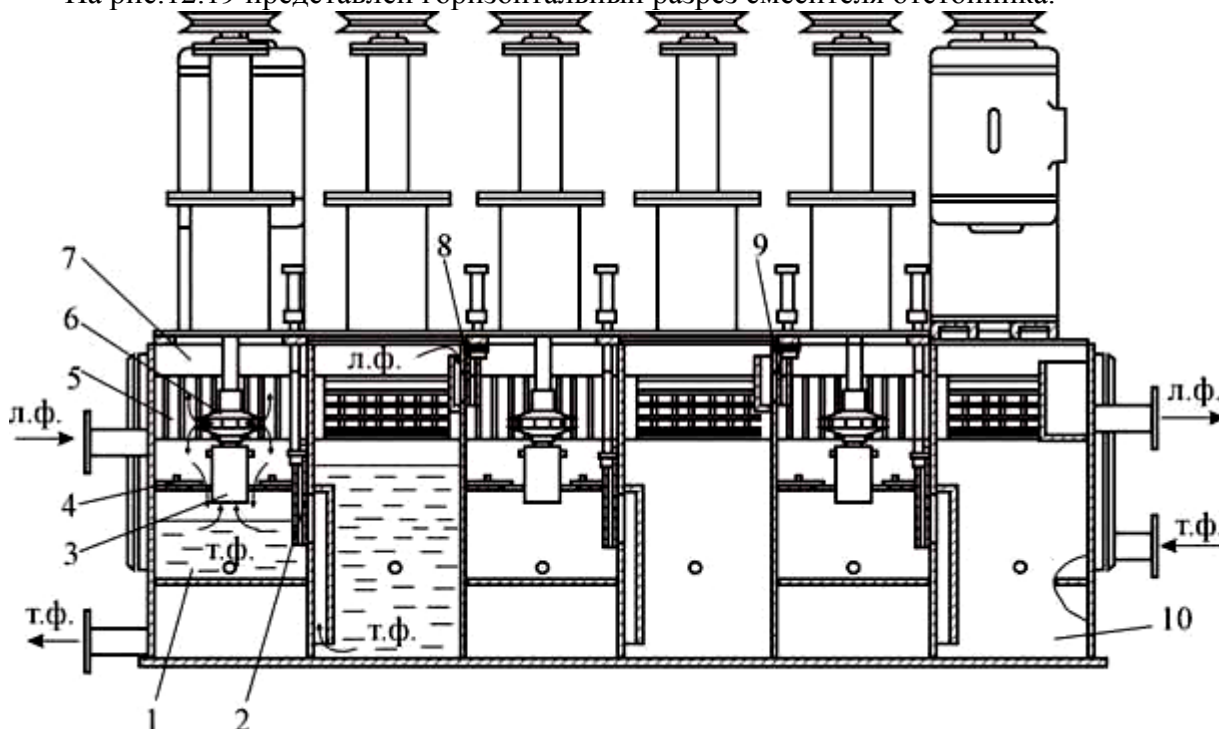
Ячейка состоит из смесительной камеры и отстойной камеры, разделённых перегородкой. Ряд ячеек соединяется друг с другом, образуя каскад смесителей – отстойников (рис.12.18).



**Рис.12.18. Схема непрерывной противоточной экстракции в каскаде ячеек смеситель – отстойник (вид сверху).**

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 разделён горизонтальной перегородкой на два отделения. Полный вал турбинки проходит через отверстие в горизонтальной перегородке. Турбинка через полый вал засасывает водный раствор (тяжёлую фазу) из нижнего отделения в верхнее, выбрасывая жидкость через отверстия между лопатками, где она смешивается с органическим растворителем (лёгкой фазой), поступающим в верхнюю часть смесительной камеры.

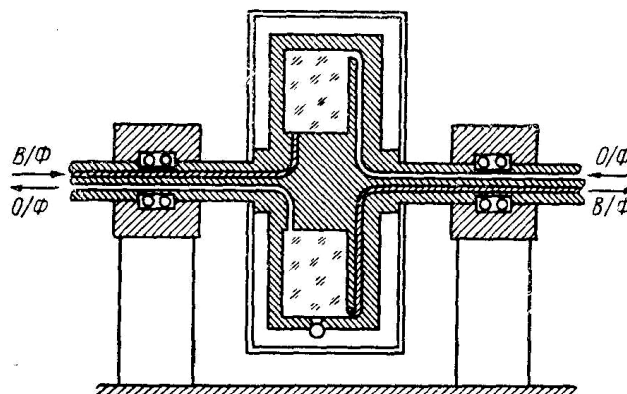
На рис.12.19 представлен горизонтальный разрез смесителя отстойника.



**Рис.12.19. Горизонтальный разрез смесителя – отстойника:**

1 – форкамера; 2 – окно для перетока водной фазы; 3 – регулировочный патрубок; 4 - задвижка; 5 – окно перетока смеси фаз; 6 – турбинная мешалка; 7 – смесительная камера; 8 – заслонка; 9 – окно для перетока органической фазы; 10 – отстойная камера; л.ф. – лёгкая (органическая) фаза; т.ф. – тяжёлая (водная) фаза.

Наиболее распространённым типом центробежных экстракторов являются аппараты Подбельняка, основой которых служит ротор специальной конструкции, вращающийся на горизонтальном валу внутри неподвижного барабана (рис.12.20).



**Рис.12.20. Центробежный экстрактор Подбельняка**

Ротор состоит из длинной перфорированной ленты, свёрнутой 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.

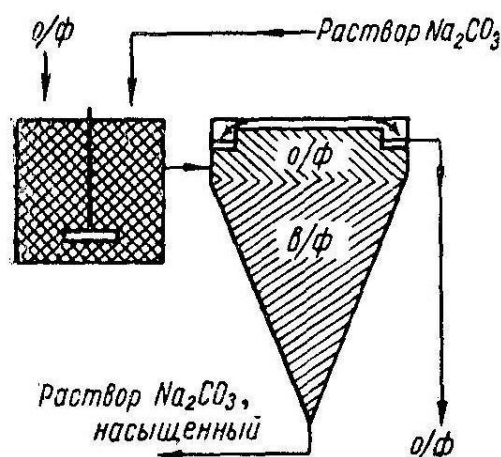


Рис.12.21. Смеситель и отстойник для рекстракции

Для рекстракции пригодны аппараты с отдельным перемешиванием и отстаиванием (особенно при образовании осадка) (рис.12.21).

## 12.12. Использование экстракции на урановых заводах

Схемы экстракционного передела на всех урановых заводах в общем аналогичны. Однако разнообразие составов растворов, используемые экстрагенты, применяемая аппаратура и местные условия создают специфику каждого предприятия. Рассмотрим технологические схемы нескольких зарубежных урановых заводов, применяющих экстракционное извлечение урана.

**Экстракция аминами.** На 12.22 представлена типичная принципиальная технологическая схема экстракционной переработки сернокислых 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  $O:B = 1:4$ . Рекстракцию ведут при отношении фаз  $O:B = 5 - 10:1$  в одну ступень с использованием раствора  $0,1M \text{NaCl} + 0,05M \text{H}_2\text{SO}_4$  либо  $0,9M \text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,1 M \text{HNO}_3$  либо  $0,75M \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

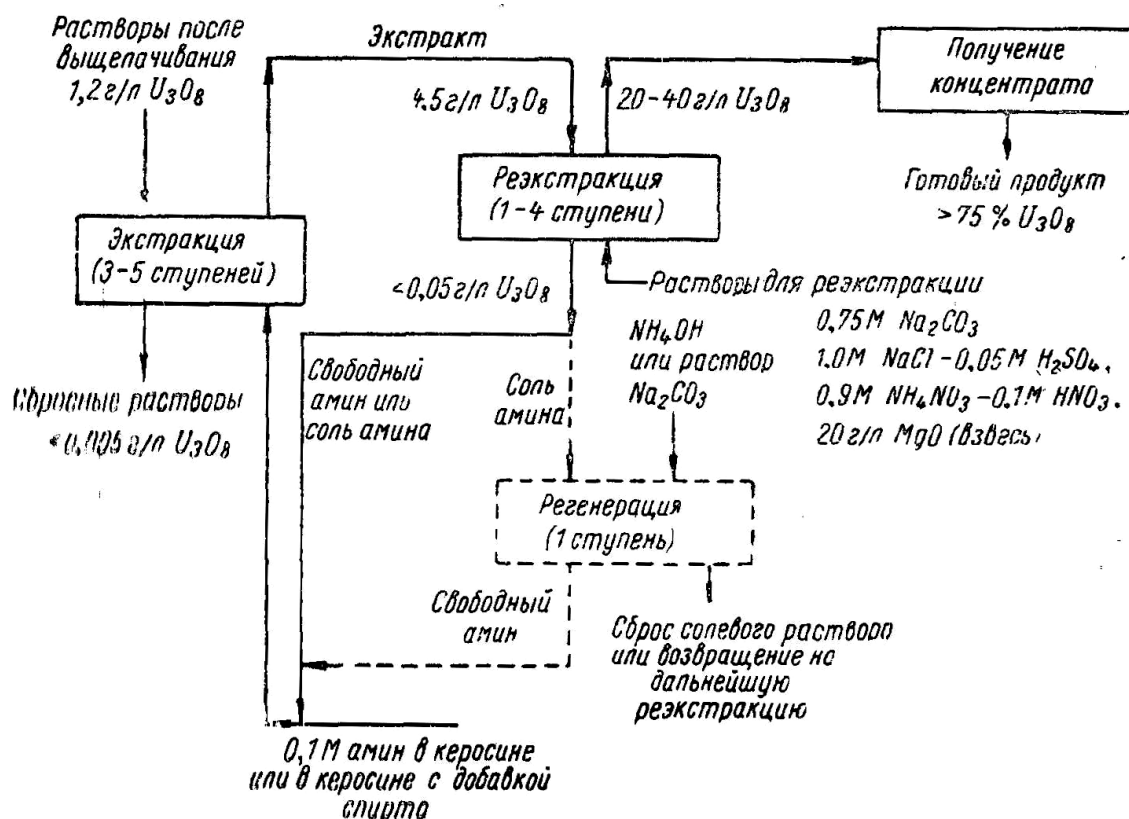
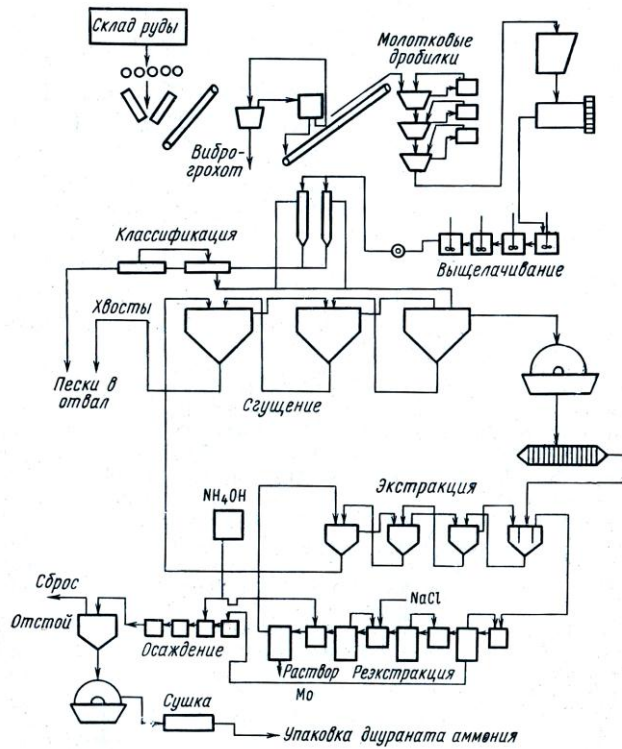


Рис.12.22. Технологическая схема экстракции урана аминами из сернокислых растворов

Рассмотрим несколько конкретных примеров. На американском заводе «Керр – Мак – Ги», схема которого приведена на рис.12.23, измельчённую руду выщелачивают серной кислотой при Т:Ж = 1:1 в каскаде механических агитаторов с добавкой в качестве окислителя хлората натрия. Значение pH среды изменяется от 0,8 в первом реакторе до 1,4 в последнем. Окислительно-восстановительный потенциал поддерживают в пределах 400-500 мВ при температуре  $50^\circ\text{C}$ . Продолжительность выщелачивания 10-12 ч, степень извлечения урана в раствор 95%.

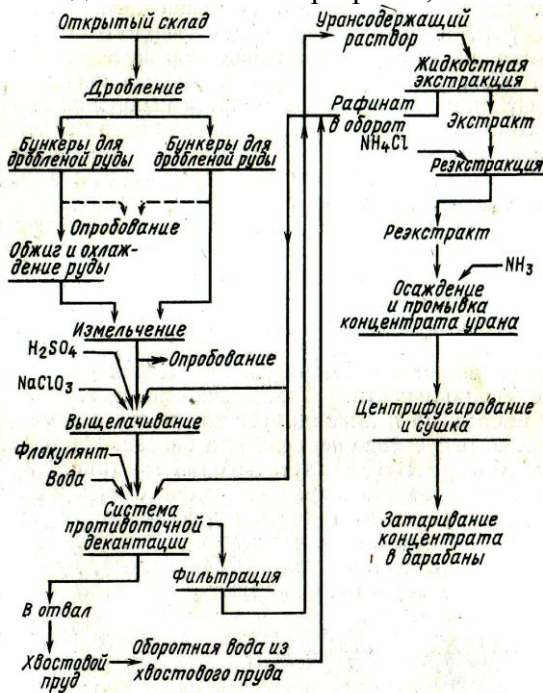
Пульпа после выщелачивания руды проходит классификацию для удаления песковой фракции. Слив классификации направляют на противоточную декантационную промывку с добавкой флокулянта – сепарана. Слив противоточной декантации (pH = 1,2, концентрация урана – 0,85 г/л) подвергают контрольной фильтрации, фильтрат направляют на экстракцию.

Экстракцию производят 3%-ным раствором амина -336 в керосине с добавкой 3% изодецилового спирта при отношении фаз О:В = 1:4. В экстракт количественно переходят уран и молибден. Уран из органической фазы реэкстрагируют раствором хлористого натрия (1,4 N) при О:В = 12:1, а молибден раствором аммиака на пятой ступени реэкстракции. Урановый реэкстракт содержит 25 г/л урана. Далее следует аммиачное осаждение урана в каскаде из четырёх реакторов, которое проводят при температуре  $65^\circ\text{C}$ . Осадок диураната аммония проходит сгущение, фильтрацию и специальную промывку от ионов хлора. Высушенный и упакованный продукт содержит до 80-83%  $\text{U}_3\text{O}_8$ .



**Рис.12.23. Технологическая схема завода «Керр – Мак – Ги» с применением аминной экстракции урана**

На американском заводе «Конквиста Юрениум» (рис. 12.24) экстракцию и реэкстракцию урана ведут в четыре ступени в смесителях – отстойниках. Экстрагент – раствор третичного амина (аламин – 336) в керосине. Реэкстрагент – подкисленный раствор хлорида аммония. Уран из реэкстракта осаждают аммиаком при  $pH=7,8$ .



**Рис. 12.24. Технологическая схема завода «Конквиста Юрениум» с экстракцией урана аминами**

Этот же экстрагент применяют на заводах Испании, Португалии и ЮАР. Этот процесс получил название «пурлекс – процесс». По этой схеме (рис.12.24) уран извлекают 5% -ным раствором аламина -336 в керосине с добавкой 2% изодецилового спирта. Урановый раствор получают путём сернокислотного выщелачивания хвостов цианирования золота. Схема предусматривает четыре ступени экстракции, четыре ступени реэкстракции и одну ступень для регенерации оборотного экстрагента. Реэкстракцию осуществляют раствором сульфата аммония, из реэкстрактов аммиаком осаждают полиуранат аммония.

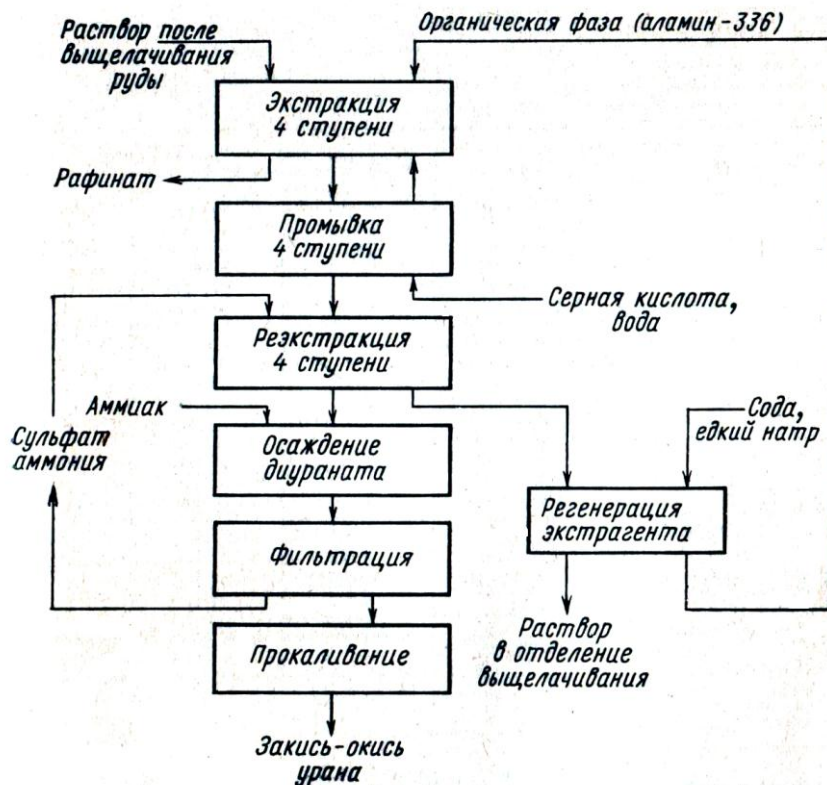


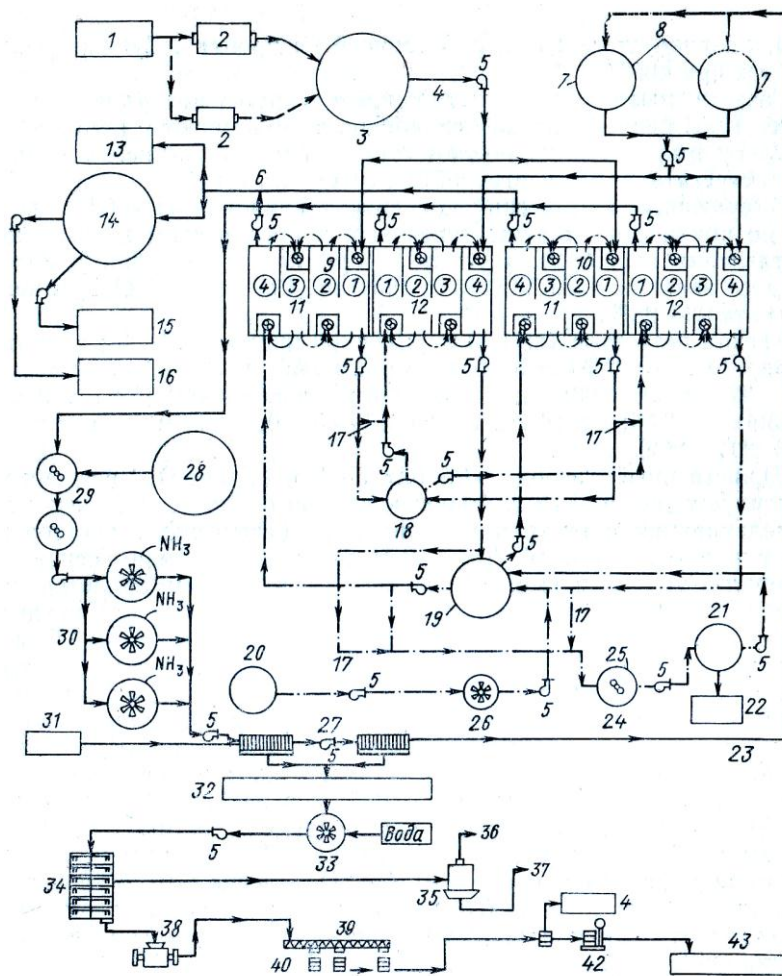
Рис.12.24. Технологическая схема пурлекс – процесса (ЮАР)

На американском заводе «Экссон» экстракцию урана осуществляют в четыре ступени с использованием третичного амина в керосине. Реэкстракция происходит также в четыре ступени. В процессе реэкстракции путём добавки аммиака поддерживается  $pH=4,2$  в смесителях и  $pH=4,5$  в отстойниках. Перемешивание органической и водной фаз обеспечивается действием смесительного устройства. Реэкстрагент – раствор сульфата аммония.

Осаждение урана из реэкстракта, содержащего 27 г/л урана, проводят в двух последовательно установленных стальных чанах, в которые добавляют аммиак. Чаны оборудованы мешалками. Во втором чане поддерживают  $pH=7,3$ . Осадок сгущают, центрифугируют и сушат.

На американском урановом заводе «Петротомикс» в качестве экстрагента используют раствор тридеканола и амина (адоген -364) в керосине. Реэкстрагент – оборотный раствор сульфата аммония после осаждения диураната. Технологическая схема отделения жидкостной экстракции урана на этом заводе приведена на рис. 12.25.

На австралийском заводе «Мери Кетлин юрениум» из осветлённого раствора уран экстрагируют в четыре ступени раствором третичного амина и 3%-ного раствора нонанола (спирт жирного ряда) в керосине. Нонанол добавляют для облегчения расслаивания фаз на экстракции. Экстрагент промывают в одну ступень и подают на реэкстракцию ( в 4 ступени) раствором сульфата аммония при тщательной корректировке  $pH$  на ступенях 2 и 3 водным раствором аммиака. Уран из реэкстракта осаждают аммиаком в три ступени при  $pH=7,5$ . Осадок химического концентрата сгущают до 30% и обезвоживают в центрифуге до 60-70% твёрдого. Кек центрифуги прокачивают при  $500^{\circ}C$  в многоподовой сушилке.



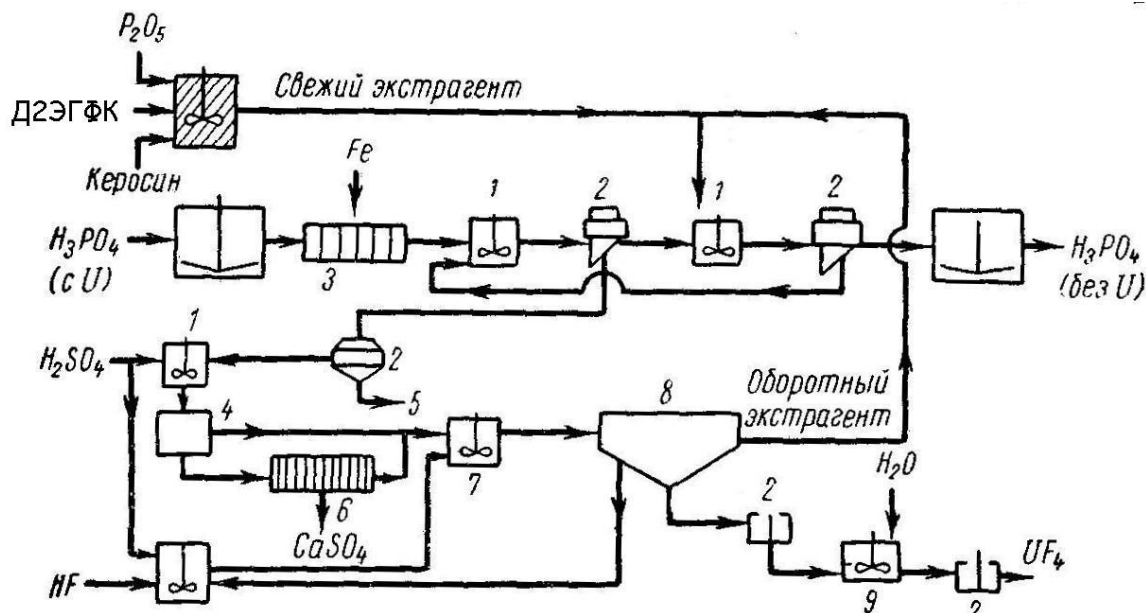
**Рис. 12.25. Технологическая схема отделения жидкостной экстракции урана на заводе «Петротомикс»:**

1 – исходный урансодержащий раствор; 2 – фильтры; 3 – ёмкость для осветления раствора; 4 – расход раствора 2,2 м<sup>3</sup>/мин; 5 – насос; 6 – рафинат; 7 – вода; 8 – два чана с мешалками для сульфата аммония; 9 – первое экстракционное отделение; 10 – второе экстракционное отделение; 11 – экстракция; 12 – реэкстракция; 13 – в хвостовой пруд; 14 – ёмкость для хранения рафината; 15 – рафинат в сгуститель 6А; 16 – рафинат в сгуститель 6В; 17 – обводной трубопровод; 18 – ёмкость для экстракта; 19 – ёмкость для хранения органической фазы после реэкстракции; 20 – чан для хранения керосина; 21 – отстойник; 22 – в отвал; 23 – фильтрат в цикл; 24 – чан для регенерации; 25 – кальцинированная сода; 26 – чан с мешалкой для керосина; 27 – фильтр-пресс; 28 – чан для безводного аммиака; 29 – два смесителя; 30 – три чана с мешалками для осаждения урана; 31 – промывная вода; 32 – цех готовой продукции; 33 – чан для распульковки кека; 34 – шестиподовая сушилка; 35 – мокрый скруббер; 36 – газы в атмосферу; 37 – пульпа пыли на выщелачивание или в систему противоточной декантации; 38 – молотковая мельница; 39 – шнековый транспортёр; 40 – барабаны с концентратом; 41 – пробоотборник; 42 – весы; 43 – на отгрузку.

На шведском заводе «Ранстад» раствор после выщелачивания битуминозных сланцев и содержащий, г/л: урана – 0,7; алюминия – 16; железа – 10; молибдена – 0,4; ванадия – 0,3; сульфат – ионов – 133, предполагается после контрольной фильтрации перерабатывать жидкостной экстракцией раствором аламина – 336 в керосине. Реэкстракцию предполагается осуществлять раствором карбоната аммония.

**Экстракция катионообменными экстрагентами.** На ряде зарубежных урановых заводах в качестве катионообменных экстрагентов используют ДЭГФК и ДДФК. На рис.12.24 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: Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sub>4</sub> – 240-270; Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2-15; Н<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – 15-20; Fe – 7,5; Al – 10,0; урана – до 200 мг/л. Перед экстракцией раствор восстанавливают

железной стружкой для перевода  $Fe^{+3}$  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 объёмом 25% - ной серной кислоты для удаления кальция в виде гипса. Реэкстракцию урана осуществляют раствором смеси  $H_2SO_4$  (20%) и  $HF$  (15%).



**Рис.12.24. 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.

На американском заводе «Витро Юрениум» (рис. 12.25) применяют экстракцию урана с помощью 3%-ного раствора ДДФК в керосине. Перед экстракцией раствор восстанавливают железной стружкой для перевода  $Fe^{+3}$  в неэкстрагируемое  $Fe^{+2}$ . Условия проведения экстракции: О:В = 1:7; продолжительность контакта фаз 2 мин, концентрация экстрагента 1М, насыщение экстрагента ураном 12 г/л. Реэкстракцию осуществляют раствором соляной кислоты при О:В = 10:1 и продолжительности контакта фаз 20-30 мин.

Солянокислый реэкстракт с концентрацией урана 680-850 г/л упаривают для отгонки соляной кислоты. Урановый химический концентрат, полученный после аммиачного осаждения, фильтрации и прокаливании диураната, содержит более 90%  $U_3O_8$ .

На гидрометаллургическом заводе Целинного горно- химического комбината работала схема по извлечению урана из раствора экстракционной фосфорной кислоты ( $P_2O_5$  130-160 г/л;  $SO_4$  40-60 г/л) с помощью жидкостной экстракции 5%-ного ПАФНК в УВС. Экстракцию проводили в экстракторах ящичного типа в пять ступеней при температуре 30-40<sup>0</sup>С. После отмывки экстракта в одну ступень последний поступал на реэкстракцию раствором карбоната - бикарбоната аммония (200 г/л).

**Экстракция синергетическими смесями.** Рассмотрим использование синергетической смеси Д2ЭГФК + ТБФ для экстракции урана из сернокислых растворов на примере технологической схемы завода «Шипрок» (США) (рис.12.26).

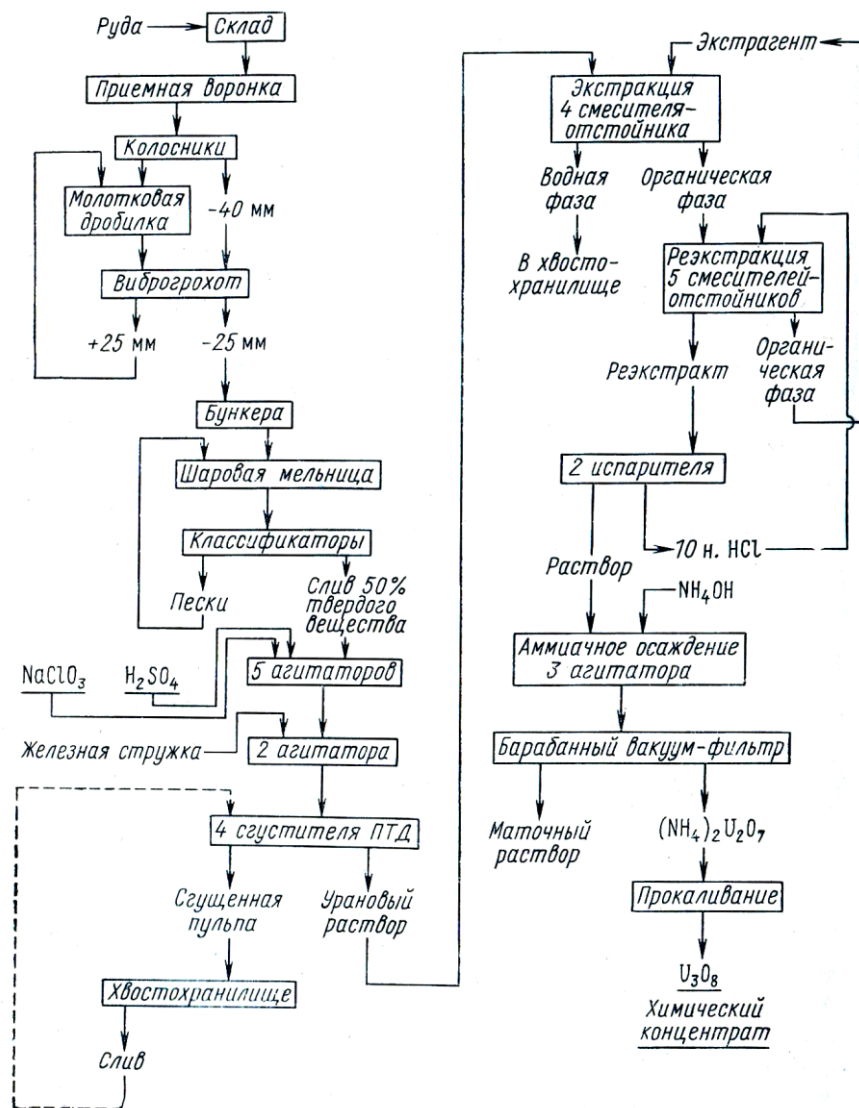


Рис.12.25. Технологическая схема уранового завода «Витро Юрениум» (США)

Схема завода включает операции дробления, измельчения, сернокислотного выщелачивания руды. Осветлённый 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% Д2ЭГФК и 5% ТБФ. Реэкстракцию урана осуществляют раствором соды, при этом отделяются осаждающиеся в форме гидроокисей железо и титан. Содержание урана в реэкстракте составляет 50 г/л. Реэкстракт подкисляют серной кислотой и образовавшийся диуранат натрия фильтруют. Из маточников урановой экстракции извлекают ванадий путём экстракции смесью 3 % Д2ЭГФК и 2 % ТБФ. Извлечение урана составляет 90 – 95%, ванадия - 75 – 80%.

Ок-Риджской национальной лабораторией (США) разработана технология извлечения урана из раствора экстракционной фосфорной кислоты с использованием синергетической смеси 0,5 М Д2ЭГФК + 0,125 М ТОФО в алифатическом разбавителе. Рекомендуются применять не обычные сорта керосина, а очищенные разбавители с высокими температурами кипения и вспышки, например AMSCO – 450. Из экстракта уран реэкстрагируют крепким (6М) раствором  $H_3PO_4$ , содержащим 10-20 г/л  $Fe^{+2}$ . Добавка двухвалентного железа в реэкстракт необходима для восстановления урана до четырёх валентного состояния. Концентрация урана в реэкстракте составляет 12 г/л, что в 70 раз больше, чем в исходной ЭФК.

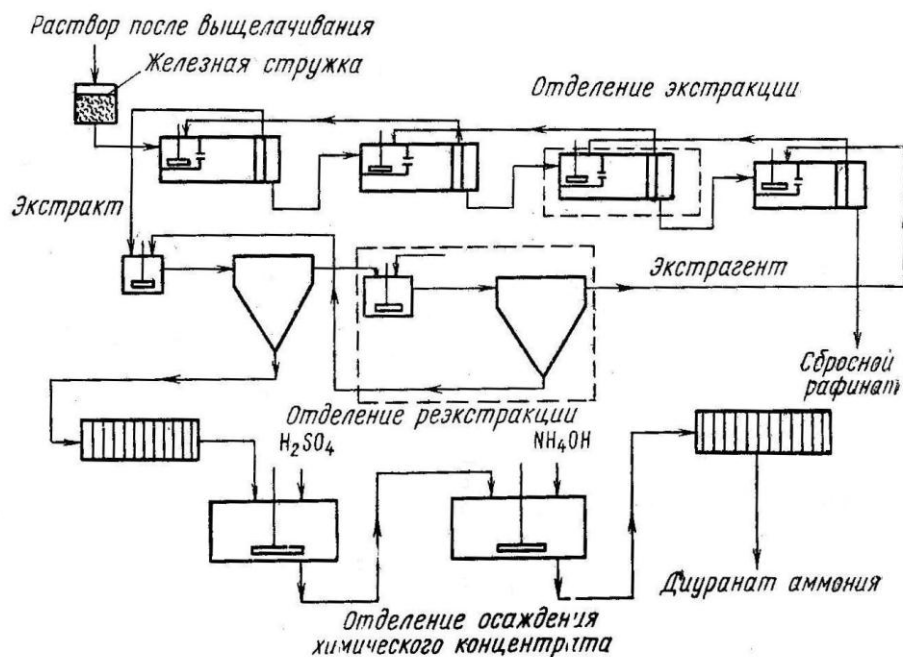


Рис.12.26. Технологическая схема экстракции урана с применением синергетической смеси Д2ЭГФК + ТБФ (завод «Шипрок», США)

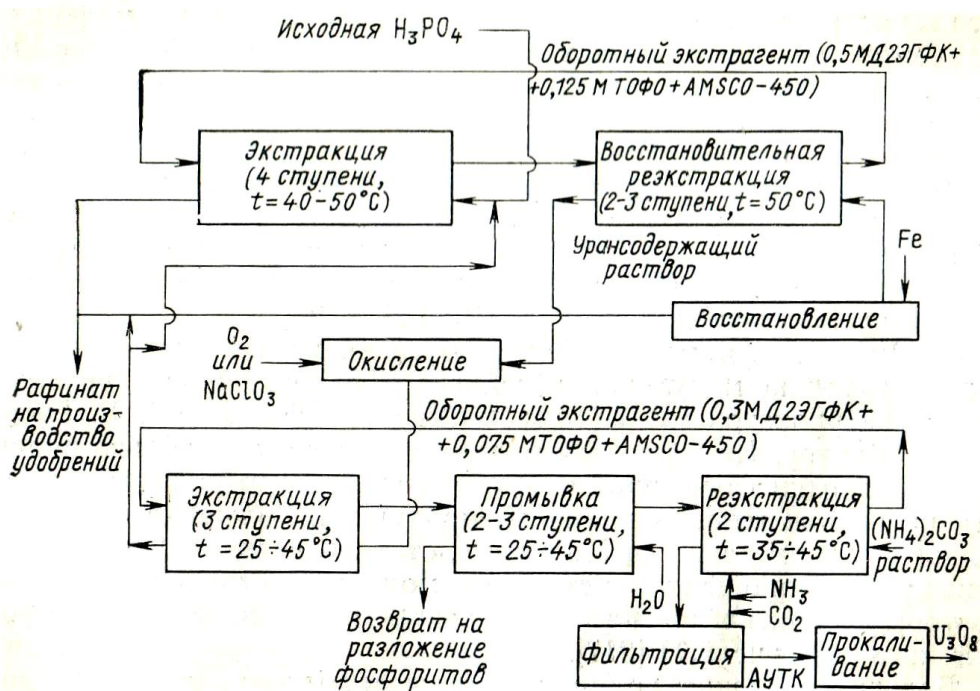


Рис. 12.27. Технологическая схема извлечения урана из ЭФК с получением  $U_3O_8$ .

Этот реэкстракт направляют на второй этап переработки. На втором этапе уран окисляют до шестивалентного состояния и снова экстрагируют при  $25^{\circ}C$  смесью  $0,3\text{ М Д2ЭГФК} + 0,075\text{ М ТОФО}$ . Более 50% рафината используют как реэкстракт, а остальную часть возвращают в экстрактор первого этапа для доизвлечения оставшегося урана. Экстракт промывают водой для отмывки урана от фосфорной кислоты и затем уран реэкстрагируют в две ступени при  $35^{\circ}C$  раствором карбоната аммония в режиме твёрдофазной реэкстракции. В ре-

зультате получают хорошо отстаивающиеся и фильтрующиеся кристаллы аммоний уранилтрикарбоната урана (АУТК). Кристаллы АУТК промывают небольшим объемом смеси 1М NH<sub>4</sub>OH и разбавителя AMSCO – 450 для удаления следов экстрагента (с целью предотвращения загрязнения готовой продукции фосфором). Высушенные кристаллы подвергают прокаливанию в течение 2 ч при температуре 600<sup>0</sup>С. В итоге получают закись – окись урана, содержащую 97,5% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Технологическая схема извлечения урана из ЭФК с получением U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> представлена на рис. 12.27.

Синергетическую смесь Д2ЭГФК + ТОФО используют на американском заводе «Керр – Мак – Ги» при совместной экстракции урана и ванадия. Отделение урана от ванадия проводят на стадии реэкстракции. Этот метод обеспечивает более полное извлечение урана и ванадия.

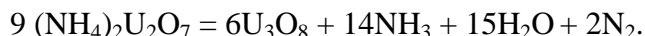
### 12.13. Получение закиси – окиси урана

Закись – окись урана U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – является конечным продуктом гидрометаллургического передела. В разделе 1.4 подробно описаны её свойства и методы получения.

В промышленности её получают методом термической обработки (обжига) диураната аммония или уранилтрикарбоната аммония.

Как было показано в главах 10,11 и 12 диуранат аммония – один из распространённых промышленных продуктов уранового производства, характеризуемый следующими достоинствами: простотой получения аммиачным осаждением практически из любого урансодержащего раствора; сравнительно низкой стоимостью и недефицитностью аммиака; возможностью регенерации аммиака при прокаливании диураната аммония.

При температуре 800 – 900<sup>0</sup>С процесс термического разложения описывается уравнением



Состав закиси – окиси урана в зависимости от условий разложения колеблется, и под U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> подразумевается продукт состава UO<sub>2,64</sub> - UO<sub>2,61</sub>. Полноте реакции способствуют: предварительное удаление влаги из диураната, циркуляция газов из печи и их возвращение после удаления влаги; поддержание температуры 750-800<sup>0</sup>С.

Аммонийуранилтрикарбонат (АУТК) - промышленный продукт уранового производства, получаемый на стадии твёрдофазной реэкстракции урана (см. рис.12.27 и рис.12.28). При большом избытке в реэкстрагирующем растворе карбоната аммония и (или) бикарбоната аммония кристаллы АУТК выпадают из раствора. Именно на этом свойстве (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] – резко снижает свою растворимость в растворах карбоната или бикарбоната аммония (рис.1.17), - и основана технология твёрдофазной реэкстракции урана.

В отличие от диураната аммония кристаллы АУТК хорошо фильтруются и отмываются от примесей. Получение этого продукта происходит параллельно с реэкстракцией урана, что значительно упрощает технологическую схему и снижает расход реагентов (аммиака). Поскольку примеси многих металлов растворимы в растворе карбоната аммония, в процессе твёрдофазной реэкстракции АУТК уран очищается практически от всех примесей металлов. Это даёт дополнительный хороший аффинажный эффект. (От фосфора кристаллы АУТК отмывают керосином или УВС).

Термическое разложение АУТК на воздухе протекает при 800 – 900<sup>0</sup>С:



От физических свойств U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> зависят как скорость и эффективность последующей операции её восстановления до двуокиси урана, так и физические свойства получаемой UO<sub>2</sub>. Это является решающим моментом для использования UO<sub>2</sub> в дальнейшей переработки на ядерное горючее.

На рис. 12.28 приведена технологическая схема получения закиси-окиси урана из кристаллов АУТК, сочетающая сорбцию и экстракцию урана.

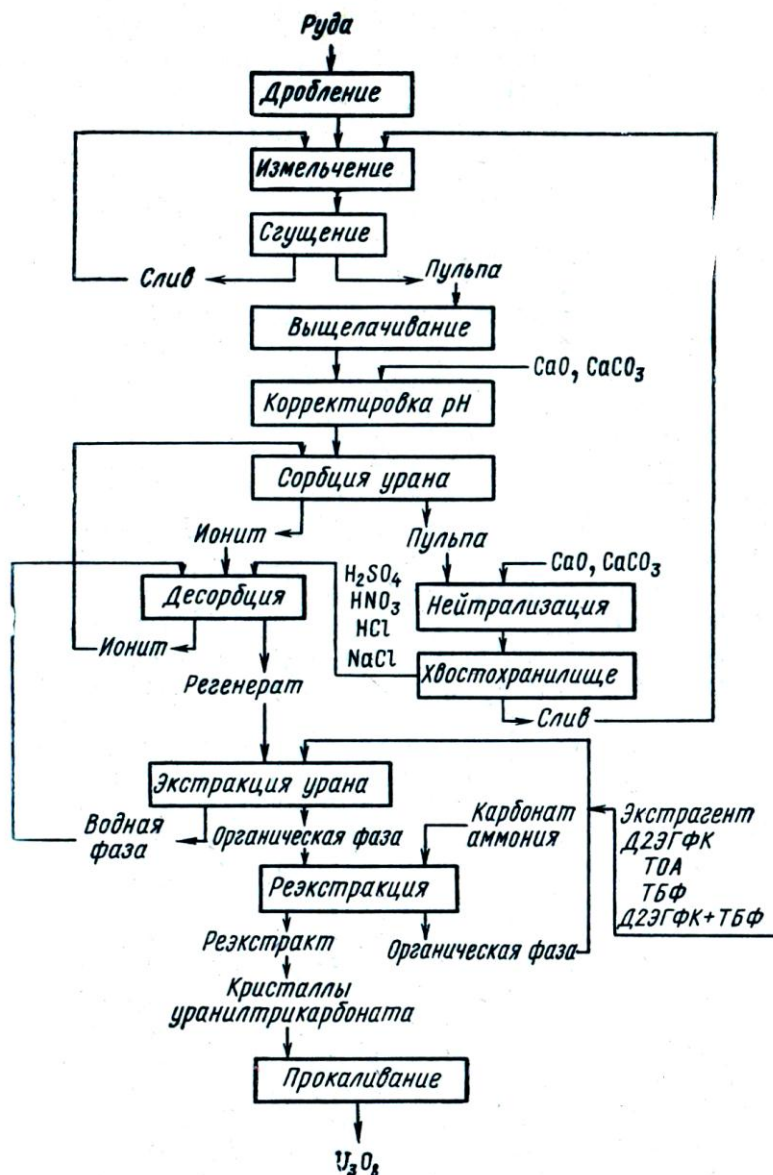


Рис. 12.28. Технологическая схема получения закиси-оксида урана, сочетающая сорбцию и экстракцию урана

## ГЛАВА XIII. Комплексная переработка урансодержащих руд

Как отмечалось в главе 1, одна из характерных особенностей урансодержащих руд многих месторождений состоит в том, что наряду с ураном эти руды содержат и другие ценные компоненты – молибден, рений, цирконий, ванадий, РЗЭ, фосфор и т.п.

В связи со сравнительно невысоким процентным содержанием как урана, так и этих ценных компонентов в составе руд, экономически целесообразна организация комплексного извлечения помимо урана и других ценных компонентов.

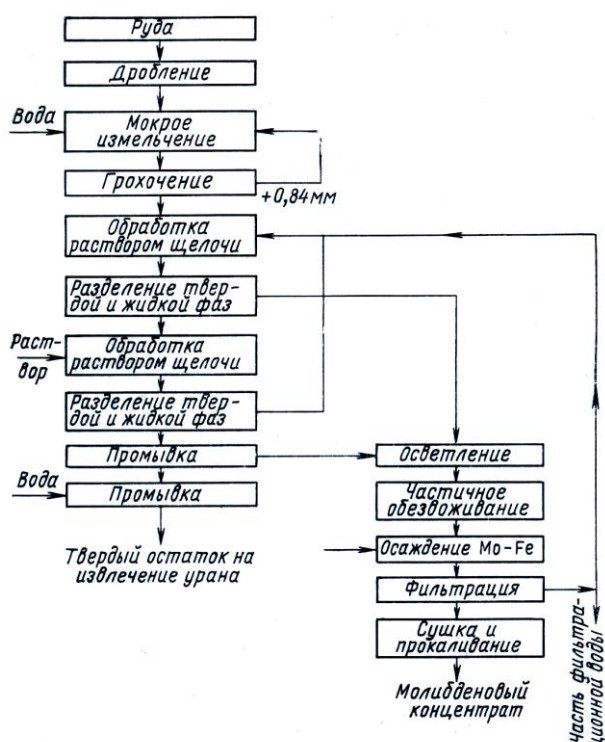
В мировой практике переработке урансодержащих руд накоплен ценный опыт попутного извлечения ряда ценных компонентов. Рассмотрим конкретные примеры комплексной переработки урансодержащего сырья.

### 13.1. Переработка уран-молибденовых руд

Уран – молибденовые руды в природе довольно распространены, причём содержание молибдена в некоторых рудах превосходит содержание урана.

Одним из классических примеров попутного извлечения молибдена (а также никеля и меди) при переработке урановых руд является технология переработки руды на заводе в Джадугуда (Индия). Молибден, никель и медь в этих рудах представлены сульфидами. Поэтому перед сернокислотным выщелачиванием урана проводят сначала флотацию молибдена в виде молибденового сульфидного концентрата (содержание Мо 42%), а затем медно-никелевого концентрата (содержание меди – 3,25%, никеля - 2,67% и молибдена – 0,22%). Это пример отделения урана от цветных и тугоплавких металлов на стадии флотации.

Однако в большинстве случаев молибден от урана на стадии обогащения отделить не удаётся. В этом случае приходится прибегать либо к разделённому выщелачиванию молибдена и урана, либо к совместному выщелачиванию урана и молибдена, а последующее их разделение проводить из растворов.

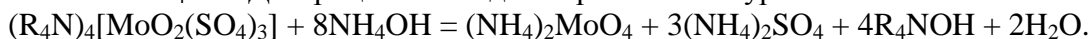


**Рис.13.1. Технологическая схема извлечения молибдена из ураносодержащей руды плато Посус- ди – Калдас (Бразилия)**

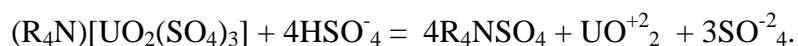
Раздельное выщелачивание молибдена (0,85%) и урана (0,22%) используют для руды бразильского месторождения, расположенного на плато Посус – ди – Калдас. Для этого сначала выщелачивают молибден в растворе щёлочи с добавкой окислителя при температуре 70-80<sup>0</sup>С. Уран остаётся в осадке в виде диураната. Затем производят выщелачивание урана раствором серной кислоты. Извлечение молибдена из растворов после выщелачивания проводят соосаждением с гидроокисью трёхвалентного железа. При соотношении Fe:Мо = 1:1 из раствора извлекается 90% молибдена. При этом образуется осадок, дающий при прокаливании смесь окислом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + МоО<sub>3</sub>. На рис. 13.1 показана технологическая схема извлечения молибдена из руды плато Посус- ди – Калдас.

В промышленной практике наиболее распространены методы разделения урана и молибдена в растворах с использованием сорбции и экстракции. Рассмотрим некоторые из них.

Разработана технология совместной сорбции урана и молибдена сильноосновным анионитом АМП с последующей селективной десорбцией молибдена раствором 13% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3-10% NH<sub>4</sub>OH. Десорбция молибдена протекает по уравнению



После десорбции молибдена и промывки смолы водой осуществляют реэкстракцию урана 15%-ным раствором серной кислоты:



По другой технологии проводят совместную сорбцию урана и молибдена сильноосновным анионитом АМП или АМ. Затем проводят совместную десорбцию элементов раствором  $Na_2CO_3 + NaCl$ . Полученный содово-хлоридный регенерат подкисляют до  $pH=6,5-6,8$  и направляют на селективную сорбцию урана карбоксильным катионитом, например СГ-1. В результате сорбции достигается высокое насыщение смолы ураном (до 200 г/кг), который десорбируют раствором серной кислоты (150-200 г/л). Молибден полностью остаётся в маточниках урановой сорбции и направляется на извлечение молибдена анионитом АМ-2Б. Десорбцию молибдена осуществляют раствором аммиака.

С применением экстракции разработаны следующие схемы разделения урана и молибдена.

Для уран-молибденовых руд месторождений Арли и Акута (Нигер) французские специалисты предлагают следующий метод разделения урана и молибдена. Проводят совместную экстракцию урана и молибдена и совместную их реэкстракцию раствором карбоната аммония в режиме твёрдофазной реэкстракции урана. В этих условиях молибден находится в растворе в виде молибдата аммония  $(NH_4)_2MoO_4$ . По мере накопления в реэкстракте молибдена, часть раствора отводят и селективно осаждают из него молибден при  $pH=1,5$  (подкисление) в виде  $MoS_2$  сульфидом натрия. Однако этот метод отличает сложность, расход реагентов и получение труднофильтруемого сульфида молибдена.

В промышленности используют способ совместной экстракции урана и молибдена с последующей селективной реэкстракцией молибдена раствором аммиака. Из молибденового реэкстракта молибден осаждают подкислением с получением полимолибдата аммония.

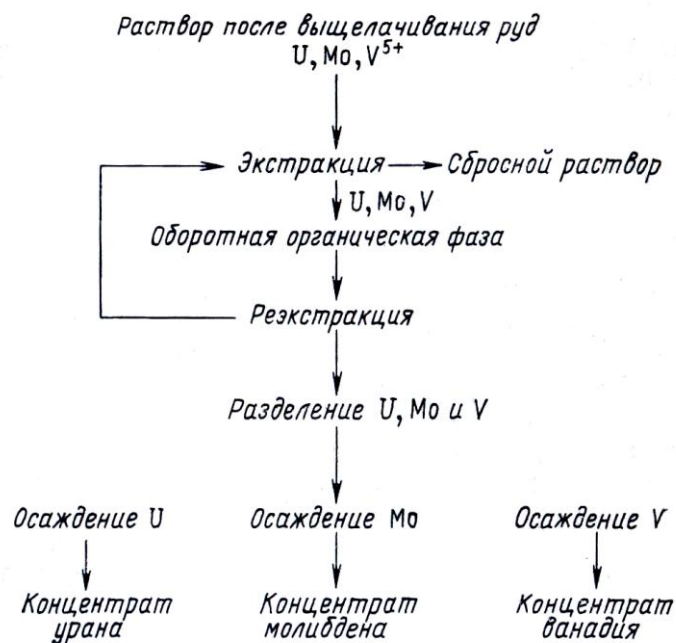
### 13.2. Переработка уран – ванадиевых и уран - молибден - ванадиевых руд

Уран – ванадиевые руды добывают во многих странах мира, но в промышленном масштабе их перерабатывали и перерабатывают только в США. Схемы переработки карнотитовых руд (0,2% урана и до 1% ванадия) приведены в разделе 6.2. На рис. 6.11 приведена схема переработки карнотитовой руды путём обжига с поваренной солью с последующим выщелачиванием урана и ванадия раствором соды. Для осаждения урана к раствору выщелачивания добавляют серную кислоту до  $pH=6$ , и полученную суспензию фильтруют на рамных фильтр - прессах. Получают «жёлтый кека», содержащий примеси ванадия. Очистку «жёлтого кека от примесей ванадия ведут путём сплавления его с карбонатом натрия, солью и опилками. При этом получается растворимое в воде соединение ванадия, которое удаляется из кека водным выщелачиванием.

Из раствора, не содержащего урана, извлекают ванадий. Для этого к раствору добавляют серную кислоту до  $pH=2,5$ . Ванадий при этом осаждается в форме «кранного кека», который отфильтровывают и плавят, получая пятиокись ванадия.

На других заводах измельчённую карнотитовую руду обжигают с хлоридом натрия (6-10% от массы руды) при температуре  $850^{\circ}C$ . Полученный спёк обрабатывают водой для извлечения ванадия. Уран при этом в раствор не переходит. Пульпу фильтруют и из фильтрата извлекают ванадий. Осадок поступает на выщелачивание урана раствором серной кислоты. Уран и ванадий из растворов извлекают с помощью Д2ЭГФК. Уран реэкстрагируют раствором соды, ванадий – раствором серной кислоты.

На заводе «Моаб» фирмы «Атлас» карнотитовую руду выщелачивают в две стадии. На первой проводят сернокислотное выщелачивание урана и сорбцию его из пульпы. Урановый регенерат подвергают сорбционной переработке с использованием экстрагента 105 Д»ЭГФК + 5% ТБФ в керосине. Хвосты урановой сорбции подвергают выщелачиванию ванадия, для чего повышают концентрацию серной кислоты. После сорбционного извлечения ванадия хвосты сорбции сбрасывают на хвостохранилище. Ванадий со смолы десорбируют и подвергают экстракционной перечистке с использованием смеси 3-10 % Д2ЭГФК + 2-5% ТБФ в керосине.



**Рис.13.2. Совместная экстракция и резэкстракция урана, молибдена и ванадия**

Для комплексного извлечения урана, молибдена и ванадия предложено несколько технологических схем (рис.13.2, 13.3). По схеме, представленной на рис.13.2, проводят совместную экстракцию урана, молибдена и ванадия и последующую совместную резэкстракцию этих элементов. Разделение урана, молибдена и ванадия проводят на операции осаждения из резэкстрактов.

Технологическая схема, представленная на рис.13.3, предполагает отделение урана и молибдена от ванадия на операции экстракции. Разделение элементов основано на том, что ионы четырехвалентного ванадия не экстрагируются. Поэтому перед экстракцией раствор подвергают восстановлению железной стружкой. Маточники урановой и молибденовой экстракции, содержащие  $V^{+4}$ , вновь окисляют пиролюзитом до перехода ванадия в  $V^{+5}$ . Из окисленных растворов проводят экстракцию ванадия, его резэкстракцию и осаждение в виде ванадата аммония.

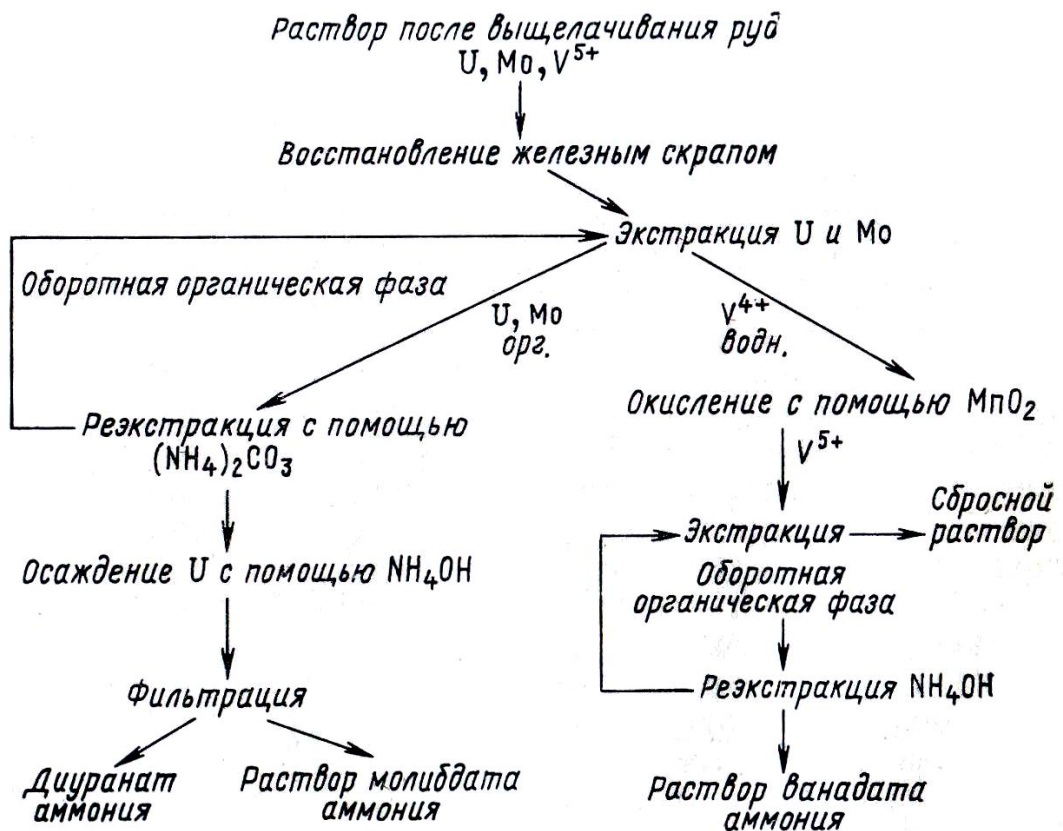


Рис.13.3. Схема совместной экстракции урана и молибдена с последующей экстракцией ванадия

### 13.3. Попутное извлечение тория, РЗЭ и $P_2O_5$ при переработке ураносодержащего сырья

Содержание тория и РЗЭ в урановых рудах характерно для месторождений пегматитового типа, имеющих в Канаде и Индии, а также для некоторых экзогенных месторождений, главным образом, ураносодержащих фосфоритов.

Так, Канадская фирма «Рио – Алгом майнз» разработала и внедрила процесс попутного извлечения тория и РЗЭ из руды района Элиот – Лейк, имеющей следующий состав, %: урана – 0,11; тория – 0,028; окислов РЗЭ – 0,057; серы – 3,28; железа – 3,25; окиси алюминия – 6,2; окиси кремния – 80,2.

Исходным продуктом для извлечения тория является раствор после извлечения из него урана сорбционным методом и содержащий, г/л: урана – 0,005; тория – 0,13; железа (+3) – 0,60; железа (+2) – 0,45; титана – 0,04; сульфат – ионов – 18,9; нитрат – ионов – 1,3 и окислов РЗЭ – 0,1.

Извлечение тория проводили экстракцией при следующих условиях: экстрагент - раствор алкилфосфорной кислоты в керосине, О:В = 1:10, продолжительность контакта фаз 1-2 мин. Торий из экстракта реэкстрагировали серной кислотой с получением сульфата тория. Продукт содержал значительное количество примесей железа, алюминия и РЗЭ.

Наиболее приемлемой технологической схемой извлечения урана, тория и РЗЭ из этих руд явилась схема, представленная на рис. 13.4.

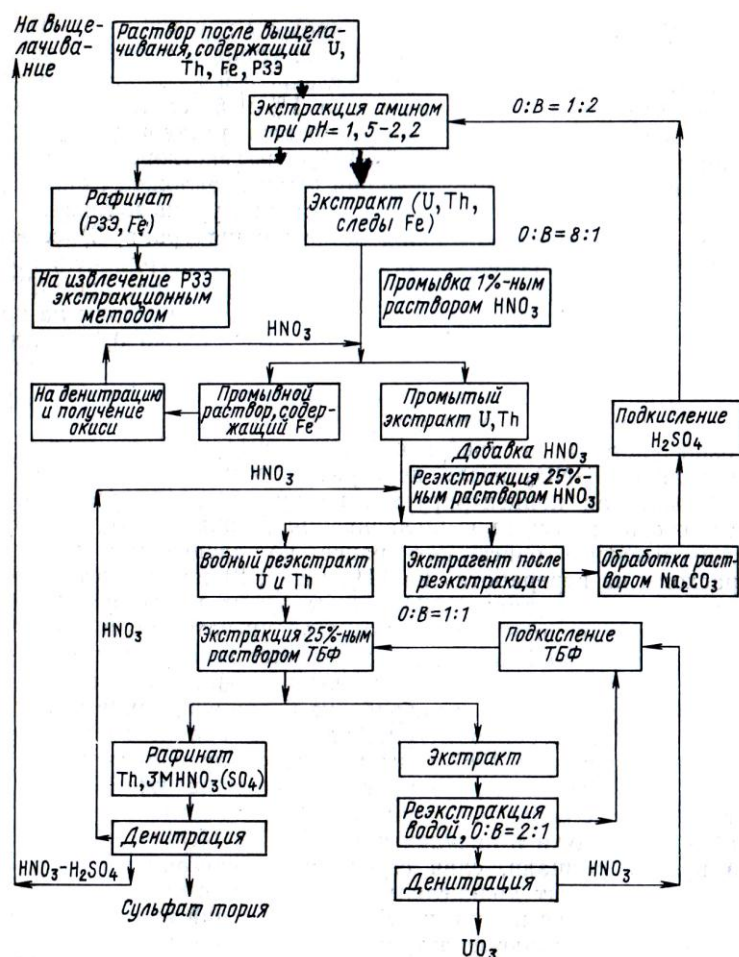


Рис.13.4. Технологическая схема извлечения урана, тория и РЗЭ

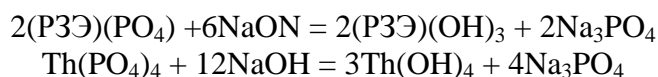
Схема включает совместную экстракцию урана и тория, промывку экстракта слабой азотной кислотой, совместную реэкстракцию урана и тория из экстракта 25%-ной азотной кислотой, селективную экстракцию урана 25%-ным раствором ТБФ и последующую денитрацию маточников урановой сорбции серной кислотой с выделением осадка сульфата тория. Уран из насыщенного ТБФ реэкстрагируют водой, проводят денитрацию реэкстракта с получением в итоге чистой  $U_3O_8$ . Регенерированная азотная кислота после денитрации возвращается в цикл, а серная кислота, которая концентрируется во время денитрации, направляется на операцию выщелачивания исходной руды.

По этой схеме РЗЭ извлекают из маточников экстракции урана и тория. Раствор обрабатывают известью до  $pH = 8,5$  и перемешивают воздухом в пачуках. Полученную пульпу сгущают, слив сгустителя сбрасывают в хвосты, а сгущенный продукт подкисляют серной кислотой до  $pH=4,2$  для растворения РЗЭ. Содержащий РЗЭ раствор отделяют фильтрацией. Из фильтрата РЗЭ осаждают аммиаком, осадок сгущают, фильтруют и сушат. В конечном концентрате содержится 15-30% РЗЭ, включая иттрий.

Для повышения содержания РЗЭ в концентрате предложено растворение РЗЭ проводить при  $pH = 2$ , раствор также отделять фильтрацией и направлять на экстракцию 10-12% -ным раствором Д2ЭГФК в керосине при  $O:B = 1:4$ . Реэкстракцию РЗЭ ведут азотной кислотой. Из нитратного реэкстракта РЗЭ осаждают сначала известью, затем аммиаком. Такой режим осаждения даёт возможность получить легко фильтруемый продукт. В концентрате содержится 60-70% РЗЭ, включая 35%  $Y_2O_3$ .

Весьма перспективным сырьём для извлечения урана и, особенно, тория и РЗЭ являются монацитовые пески, огромные месторождения которых расположены в Индии и Бразилии. В этих странах ведётся переработка этого сырья для извлечения урана, тория и РЗЭ.

Вскрытие тория и РЗЭ проводят двукратной обработке монацитового концентрата концентрированным раствором едкого натра при 130<sup>0</sup>С в шаровых мельницах. При этом происходят реакции



Фосфат натрия выщелачивают водой, а гидроокиси тория и РЗЭ растворяют в серной или азотной кислоте в зависимости от дальнейшей технологии.

Схема переработки монацитового концентрата (рис.13.5) включает в себя щелочное вскрытие с последующим растворением гидроокисей в соляной кислоте и грубое отделение тория от РЗЭ подщелачиванием раствора при pH 3,5-5,5.

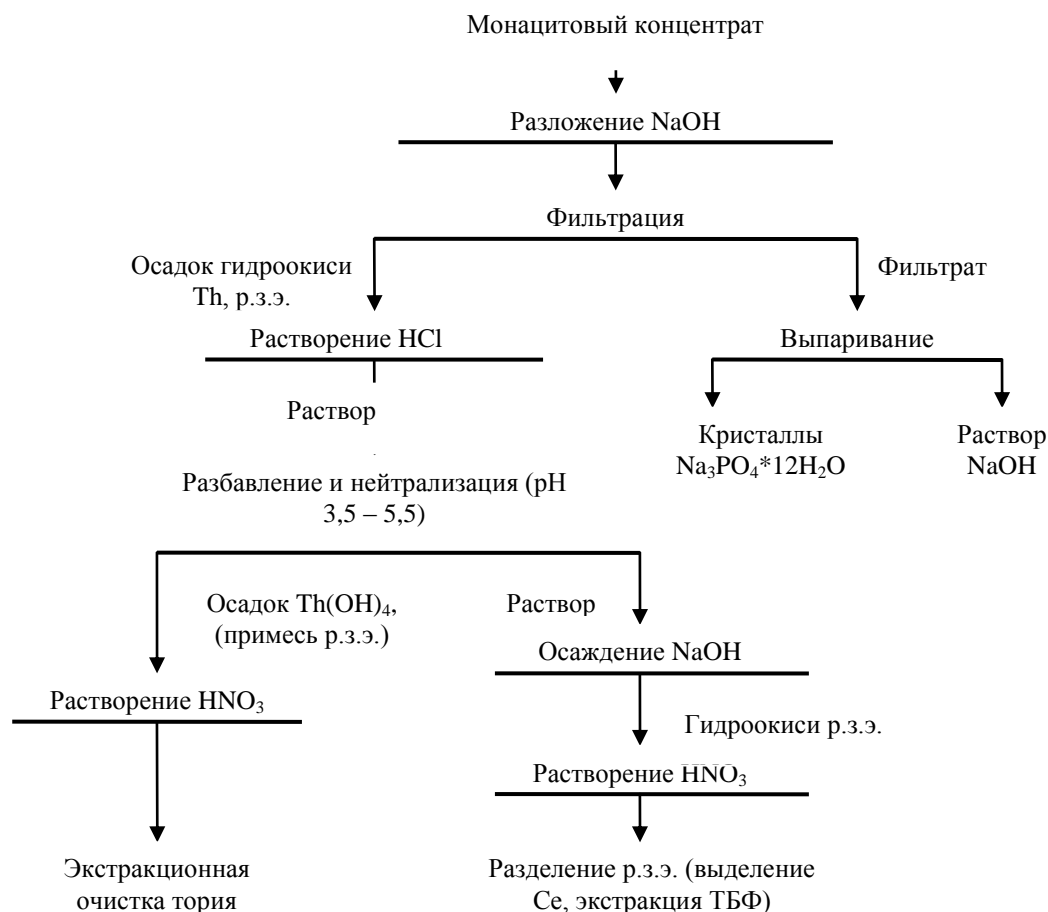


Рис.13.5. Принципиальная схема переработки монацитового концентрата.

Из раствора, содержащего РЗЭ без тория, обычно снова осаждают гидроокиси. На схеме переработки монацита разделение РЗЭ не показано.

Совершенствование схемы коснулось, главным образом, переработки гидратного кека. По схеме (рис.13.6) неочищенный гидратный кек растворяют в азотной кислоте (60%), уран и торий экстрагируют раствором ТБФ в керосине. По этой схеме работает один из заводов в Индии.

Для перевода нитрата тория в окись тория исследовали три метода: осаждение тория в виде оксалата с последующим прокаливанием; осаждение гидроокиси тория с последующим прокаливанием; упаривание и денитрация. Наилучшие показатели по качеству ThO<sub>2</sub> получены при оксалатном методе осаждения.

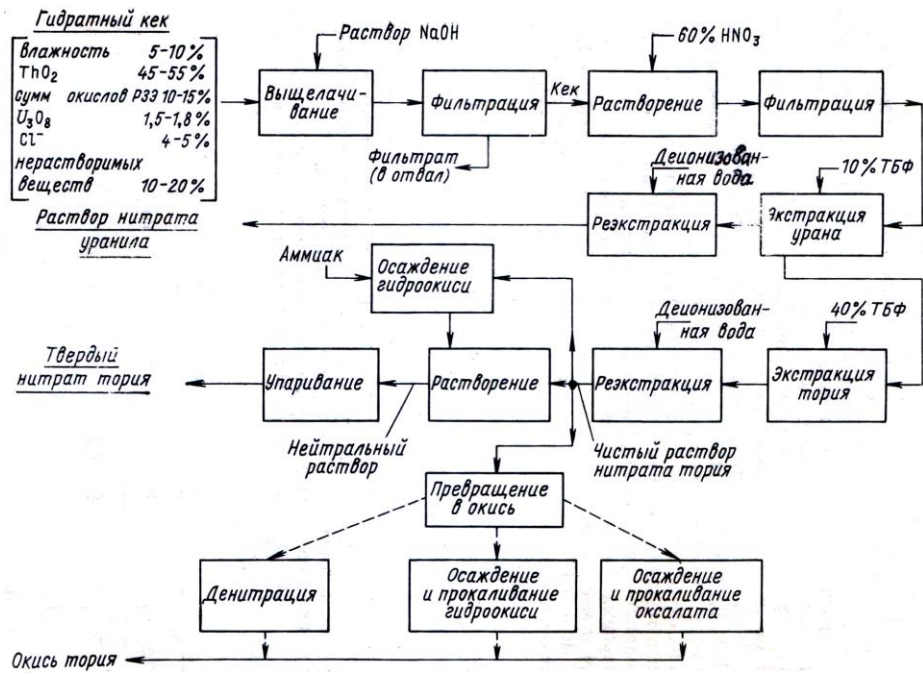


Рис.13.6. Схема переработки гидратного ке́ка на индийском заводе

В Бразилии работает завод по переработке монацита, содержащего до 6% ThO<sub>2</sub> и 0,3% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Обогащение исходной руды проводится методом магнитной сепарации ильменита, электростатической сепарации циркона и гравитационным разделением монацита (рис. 13.7).

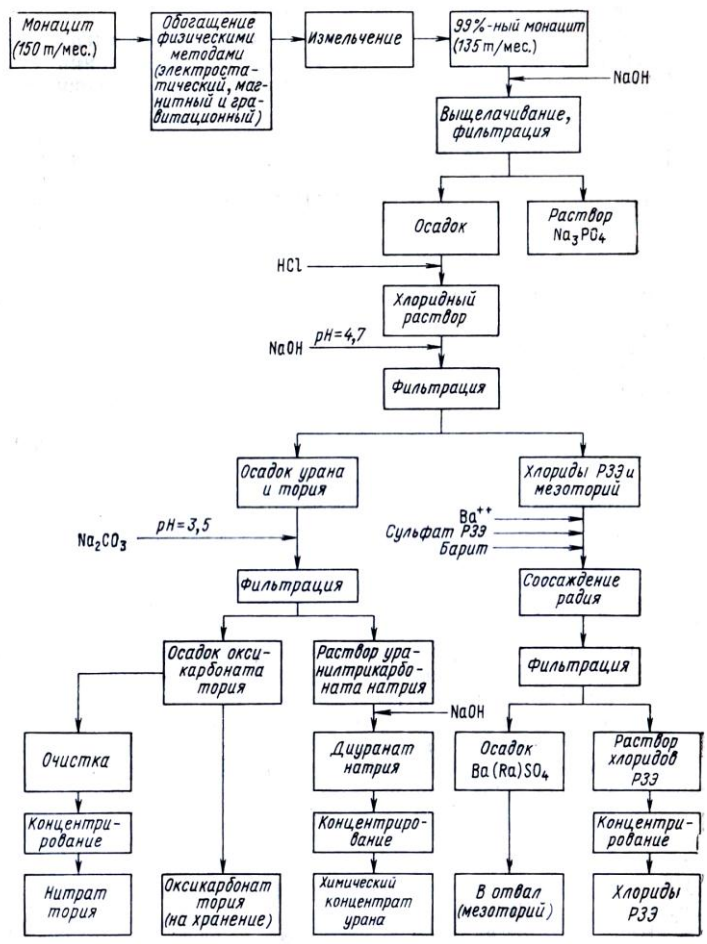


Рис.13.6. Схема переработки монацитового песка на бразильском заводе

Разработаны и другие схемы переработки бедных урансодержащих фосфоритов с сопутным извлечением РЗЭ и скандия. По одной из этих схем руду дробят до крупности 100

мм и измельчают в две стадии: в скруббере и мельнице. Полученную пульпу подвергают противоточной стадийной центробежной классификации в гидроциклонах. Песковый продукт фильтруют. Осадок представляет собой урано-фосфорно-редкоземельный концентрат. Этот концентрат представлен в основном минералом франколитом с примесями глины и пирита. В нём содержится до 25%  $P_2O_5$ , до 1% РЗЭ и примерно 0,1; урана. Вскрытие концентрата производят либо серной, либо азотной кислотой, взятых в стехиометрических соотношениях по отношению к СаО. В зависимости от вида кислоты продолжительность процесса составляет от 1,5 до 6 ч при 40-80<sup>0</sup>С.

В случае применения азотной кислоты в пульпу добавляют слабый восстановитель и осуществляют принудительное охлаждение. В обоих случаях производят полное вскрытие франколита, чем достигают высокое извлечение урана и фосфора в раствор. РЗЭ при сернокислотном разложении переходят в раствор значительно хуже, чем при азотнокислом, вследствие соосаждения их с сульфатом кальция.

Пульпу после кислотного разложения фильтруют на вакуум – фильтрах с противоточной промывкой кека (сернокислотная схема) или сгущают в присутствии флокулянта с последующей декантационной промывкой кека (азотнокислая схема). Растворы содержат фосфор, уран, РЗЭ, а в случае азотнокислого разложения также и нитрат кальция.

Для выделения урана и РЗЭ из растворов в зависимости от их состава разработано несколько способов.

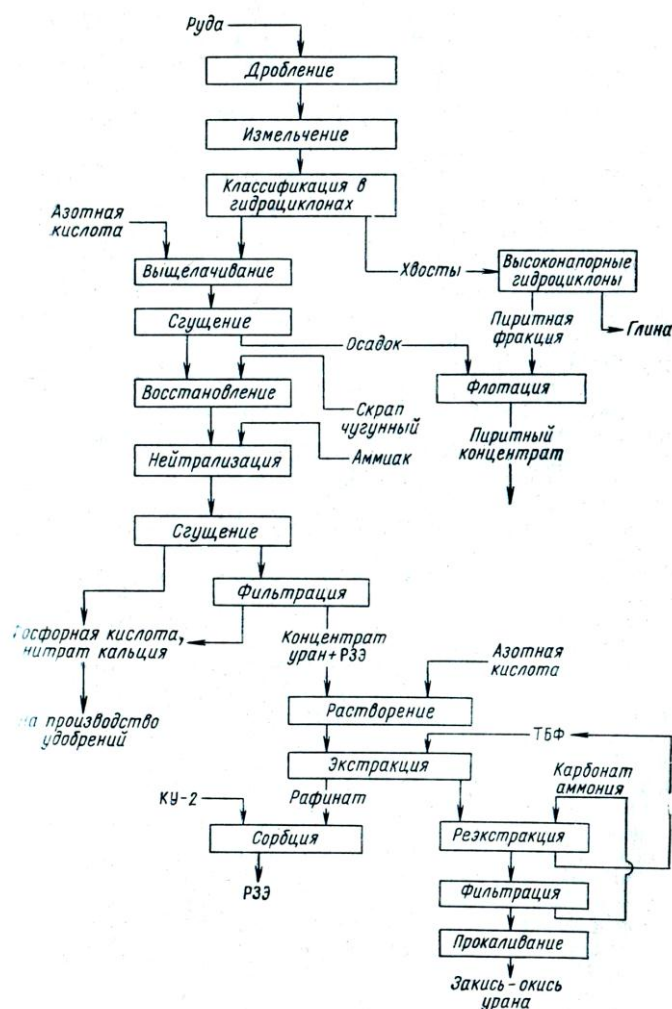


Рис.13.7. Схема извлечения урана и РЗЭ из азотнокислых растворов

Из сернокислых растворов уран извлекают методом экстракции с применением Д2Э. Из азотнокислых растворов уран и РЗЭ выделяют методом химического осаждения. Для это-

го слабокислый раствор обрабатывают чугунным скрапом во вращающихся барабанах, уран восстанавливается до четырёхвалентного состояния и выпадает в осадок совместно с большим количеством РЗЭ. Полученную пульпу донейтрализуют аммиаком для полного осаждения РЗЭ и направляют на сгущение. Слив сгустителя содержит весь фосфор и азот, но не содержит уран и РЗЭ. Слив направляют на получение удобрения – нитрофоски, содержащей более 40% питательных веществ ( $P_2O_5 + N$ ). Сгущённый продукт фильтруют на вакуум-фильтре. Осадок представляет собой концентрат, содержащий 4-6% урана и 10-15% РЗЭ. Влажный концентрат растворяют в азотной кислоте. Из полученного раствора уран извлекают методом экстракции с применением ТБФ, а РЗЭ – сорбцией на катионите КУ-2. В результате получают товарную закись – окись урана и РЗЭ в виде 90%-ной суммы окислов. Схема извлечения урана и РЗЭ из азотнокислых растворов представлена на рис.13.7.

ГФК или ПАФНК. В органическую фазу наряду с ураном переходят железо (+3) и скандий. Фосфор и РЗЭ остаются в маточниках экстракции. Маточник экстракции направляют на получение удобрения – аммофоса, содержащего более 50% питательных веществ ( $P_2O_5 + N$ ). Экстракт подвергают реэкстракции, из реэкстракта проводят разделение урана, скандия и железа. В результате получают товарную закись – окись урана и 99,9%-ную  $Sc_2O_3$ .

Разработаны также технологические схемы попутного извлечения тория при переработке низкосортных уран-торийсодержащих фосфоритов. Технологический процесс извлечения урана и тория из технической экстракционной фосфорной кислоты, получаемой в результате сернокислотной обработки фосфоритов, состоит из следующих операций. ЭФК охлаждают до 25-30<sup>0</sup>С и отделяют гипс отстаиванием. Экстракцию урана и тория проводят ПАФК в керосине или УВС. Наряду с ураном и торием в экстракт частично переходит и железо (+3).

Маточники экстракции направляют на получение удобрения – аммофоса, содержащего более 50% питательных веществ ( $P_2O_5 + N$ ).

Реэкстракцию металлов проводят раствором карбонат - бикарбоната аммония. В полученный реэкстракт добавляют карбонат натрия из расчёта перевода аммонийуранилтрикарбонатного комплекса в натрийуранилтрикарбонатный комплекс, устойчивый при нагревании. Реэкстракты нагревают до температуры 90-95<sup>0</sup>С в течение 0,5-1ч. Образующуюся суспензию фильтруют. Торий и железо полностью переходят в осадок. Фильтрат, содержащий только уран, направляют на перечистную экстракцию и получение  $U_3O_8$ . Железо-ториевый осадок предложено обрабатывать серной кислотой (200-300 г/л): железо переходит в раствор, а торий выпадает в осадок в виде сульфата тория.

#### **13.4. Попутное извлечение ниобия, тантала и циркония при переработке урансодержащих руд**

Разработаны методы попутного извлечения ниобия и тантала при переработке урансодержащих полиметаллических руд. Один из методов предусматривает следующие операции: смесь руды окиси железа, порошкообразного алюминия, хлората натрия и порошкообразного магнезия подвергают металлотермическому восстановлению с последующим образованием феррониобия, ферротантала и шлака, содержащего уран и остальные элементы. Ферросплавы направляют на дальнейшую переработку или используют непосредственно в виде сплавов. Шлак выщелачивают крепкой HF для растворения в нём элементов, уран извлекают экстракцией.

Определённый интерес представляет метод попутного извлечения циркония из урансодержащих руд. В этих рудах цирконий представлен в виде минерала циркона  $ZrSiO_4$ . Измельчённую руду выщелачивают раствором соды в автоклаве. Уран и цирконий извлекают из пульпы сорбцией на сильноосновном анионите. Десорбцию урана и циркония проводят содово-хлоридным раствором. Полученный содово-хлоридный регенерат подкисляют до pH=6,7-6,8 и нагревают при температуре 90-100<sup>0</sup>С в течение 0,5-1 ч. Полученную суспензию

отстаивают. Осадок, представляющий собой оксигидраты циркония, отмывают от урана противоточной декантацией.

### 13.5. Попутное извлечение рения

Проведены исследования и разработано несколько вариантов технологических схем попутного извлечения рения из растворов ПВ урановых руд. В табл.13.1 представлены данные по распределению рения в некоторых продуктах на рудниках ПВ.

Таблица 13.1

#### Распределение рения в некоторых продуктах на рудниках ПВ

Продукт	Содержание (кг/т для твёрдого и мг/л для жидкого)				Извлечение рения, %
	Re	SO <sup>-2</sup> <sub>4</sub>	Cl	NO <sup>-</sup> <sub>3</sub>	
Раствор ПВ	0,2-0,5	17000	230	200	4-6* от руды
Маточник сорбции	0,18-0,3	15000	100	180	75-90 от раствора
Насыщенный анионит** [U]= 25-50 кг/т	1,55-2,0				10-25 от раствора
Десорбат	1,0 – 1,5				30-40 от анионита
Анионит после десорбции урана	1,00-1,19				60-70 от насыщенного анионита
Маточник осаждения урана	5,0 – 9,0	70	10	30	5-7 от десорбата

Примечание: \* содержание рения в руде 0,0010-0,0025%; \*\* анионит АМП урановой сорбции.

Как видно из табл.13.1, рений из урановых растворов ПВ извлекается на сорбции всего на 10-25%. На операции десорбции его извлечение в раствор составляет 30-40%, а концентрация в десорбате всего 1,0-1,5 г/л.

Поэтому первое направление при попутном извлечении рения состоит в проведении дополнительной десорбции рения из анионита после десорбции урана. Десорбцию рения проводили нитратными растворами, состоящими из смеси азотной кислоты и нитрата аммония с суммарной концентрацией по NO<sup>-</sup><sub>3</sub> 70 г/л. В табл.13.2 приведены данные по десорбции рения этими растворами от температуры. Скорость пропускания растворов 1об/об.ч. Как видно из результатов табл.13.2, температура имеет существенное значение при десорбции рения: повышение её до 50<sup>0</sup>С позволяет повысить полноту десорбции рения до 76,2% (при пропускании 30 об/об). Концентрация рения в десорбатах возрастает в 30-90 раз в сравнении с концентрацией в растворах ПВ. Однако этого недостаточно для выделения рения в виде соли, поэтому требуется операция дополнительного концентрирования рения экстракцией.

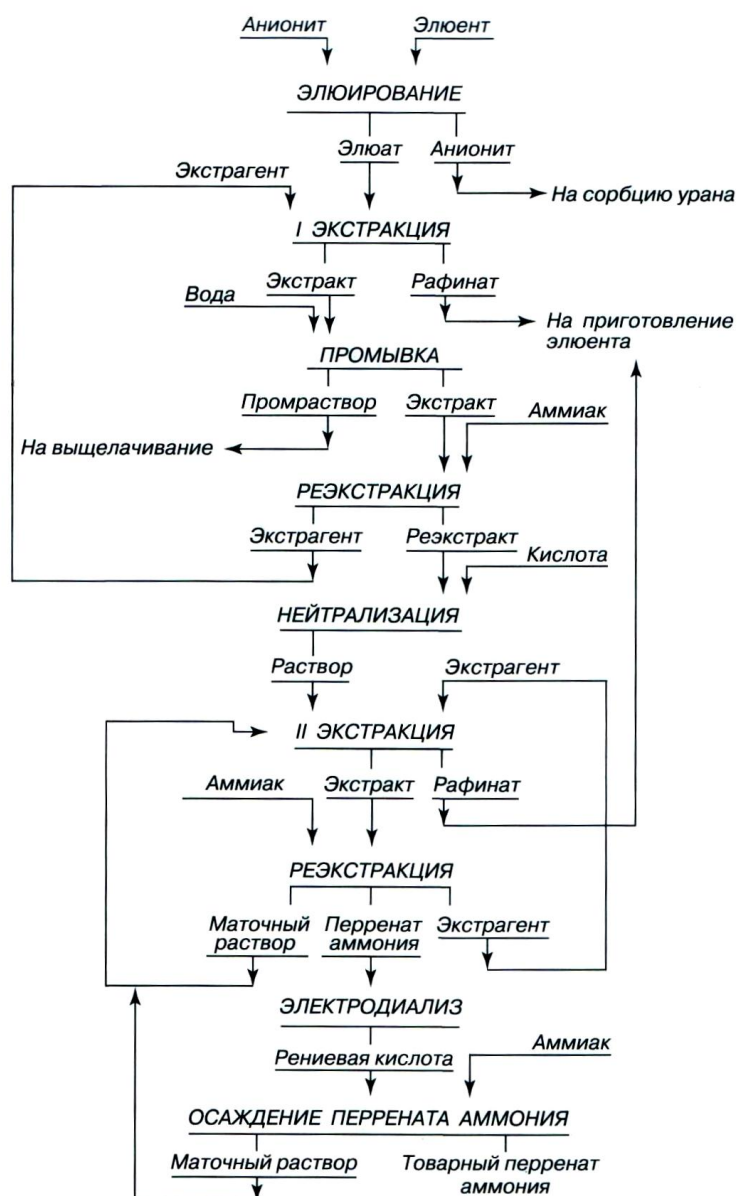
Таблица 13.2

#### Влияние температуры на десорбцию рения нитратными растворами

Температура, °С	Пропущено раствора на десорбции, V <sub>P</sub> / V <sub>CM</sub>					
	10		20		30	
	[Re], мг/л	E, %	[Re], мг/л	E, %	[Re], мг/л	E, %
20	18,2	20,9	15,8	35,1	13,8	55,0
40	23,6	26,2	17,8	56,3	15,3	67,7
50	35,2	38,0	27,5	60,0	23,0	76,2

Исследования показали, что наилучшие показатели для извлечения рения из нитратных десорбатов демонстрирует смесь ТБФ и ТОА в УВС. Резэкстракцию рения из экстракта осуществляют раствором аммиака. Экстракционное концентрирование рения осуществляют в две ступени. На второй стадии резэкстракции можно получать перренат аммония в режиме твёрдофазной резэкстракции с последующей его перекристаллизацией. Однако более эффективный способ состоит в переработке аммиачного резэкстракта второй стадии методом электродиализа. На этой операции происходит очистка продукта от таких катионных примесей, как в K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup>. Получаемую в процессе электродиализа рениевую кислоту нейтрали-

зуют аммиаком до pH=8-9. Образующийся при этом перренат аммония соответствует марки Ар-0. Технологическая схема попутного извлечения рения из нитратных десорбатов представлена на рис. 13.8.



**Рис.13.8. Технологическая схема попутного извлечения рения из нитратных десорбатов**

Второе направление при попутном извлечении рения состоит в проведении дополнительной сорбции рения из маточных растворов сорбции урана. Преимущество этого направления – использование растворов, практически свободных от урана. Для разработки этого направления были проведены исследования по подбору эффективного сорбента рения. Таким сорбентом оказался низкоосновной анионит КЭП -200. Его основные достоинства – относительно высокая ёмкость по рению и возможность осуществлять десорбцию рения раствором аммиака.

В табл. 13.3 приведены данные по содержанию рения и некоторых примесей в анионите КЭП -200, насыщенном на различных участках ПВ из маточных растворов сорбции урана.

Таблица 13.3

**Содержание рения и примесей в анионите КЭП-200, насыщенном из маточников урановой сорбции**

Проба смолы	Содержание, мг/г							
	U	Re	Si	Fe	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P
№1	0,4	5,7	2,6	0,2	37,7	4,0	5,4	0,012
№2	0,08	3,6	2,7	0,22	63,9	4,0	3,3	0,012
№3	0,9	5,2	<0,1	0,77	64,5	4,0	5,2	0,012

Как видно из результатов табл.13.3, соотношение Re к U на этой стадии практически обратное, чем на урановой сорбции.

Результаты по аммиачной десорбции рения приведены в табл. 13.4. Десорбцию проводили в статических условиях при температуре  $45 \pm 3^{\circ}\text{C}$ , соотношении  $V_{\text{CM}} : V_{\text{P-P}} = 1 : 5$ ; агитационном перемешивании под мешалкой при времени десорбции 3 ч.

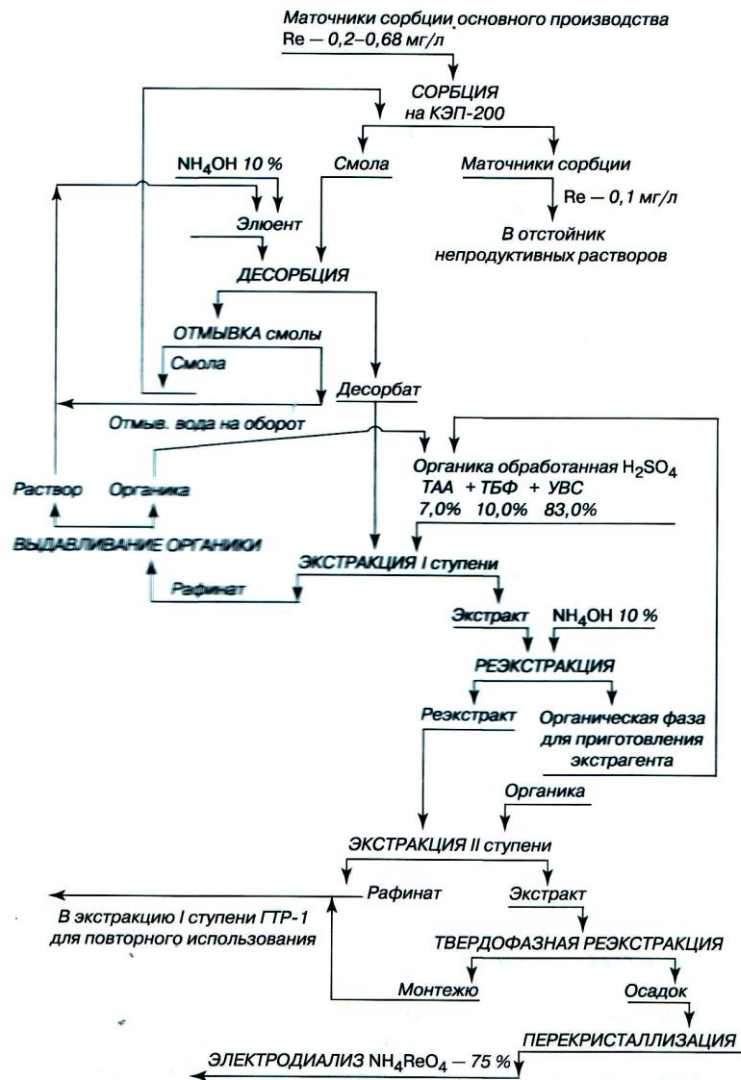


Рис.13.9. Технологическая схема попутного извлечения рения из маточников урановой сорбции

Таблица 13.4

Десорбция рения раствором гидроокиси аммиака

Проба смолы	[Re] исх. мг/г	40 г/л NH <sub>4</sub> OH			50 г/л NH <sub>4</sub> OH			60 г/л NH <sub>4</sub> OH			70 г/л NH <sub>4</sub> OH		
		[Re] ост. мг/г	E, %	C <sub>Re</sub> , мг/л	[Re] ост. мг/г	E, %	C <sub>Re</sub> , мг/л	[Re] ост. мг/г	E, %	C <sub>Re</sub> , мг/л	[Re] ост. мг/г	E, %	C <sub>Re</sub> , мг/л
№1	5,7	5,1	10,5	48,5	3,12	45,3	314,1	3,08	45,9	317,4	3,07	45,9	317,71

№2	3,6	2,6	27,8	80,1	2,3	36,1	37,2	2,3	36,1	37,2	2,3	36,1	37,1
№3	5,2	3,6	30,8	128,1	3,4	34,6	142,5	3,4	34,6	143,9	2,48	52,3	224,8

Как видно из результатов табл.13.4, проводить десорбцию рения целесообразно раствором аммиака с концентрацией 50-60 г/л при температуре 45<sup>0</sup>С.

Аммиачный рениевый десорбат далее можно перерабатывать по схеме экстракционного концентрирования и электродиализа (рис.13.9). Третье направление при попутном извлечении рения состоит в проведении сорбции рения из маточных растворов осаждения урана. Основные преимущества этого направления – относительно высокая концентрация рения в растворах (5-9 мг/л).

При осуществлении процесса сорбции на КЭП -200 в циклах сорбция – аммиачная десорбция происходит заметное повышение ёмкости анионита по примесным металлам (урану и железу) и, как следствие, снижение ёмкости анионита по рению (табл.13.5).

Таблица 13.5

### Ёмкость анионита КЭП-200 в циклах сорбция-десорбция

Исходный раствор: рН 1,1; [Re] = 9,2 мг/л; [U] = 410,7 мг/л;  
[Fe] = 149,5 мг/л; [SO<sub>4</sub>] = 54,5 г/л; [NO<sub>3</sub>] = 20,0 г/л.

Номер цикла	Ёмкость анионита, мг/кг		
	Re	U	Fe
Первый	722,7	200,4	140,8
Пятый	655,2	377,3	299,0
Десятый	566,8	417,5	322,7

Обработка анионита КЭП-200 перед десорбцией рения раствором серной кислоты концентрацией 10-50 г/л обеспечивает снижение ёмкости анионита по урану и железу. При этом рений практически не десорбируется (табл.13.6).

Таблица 13.6

### Результаты обработки насыщенного анионита КЭП-200 серной кислотой.

Режим статический, соотношение объёмов смола : раствор = 1:2

Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	Ёмкость анионита, мг/кг			Примечание
	Re	U	Fe	
0	722,7	200,4	140,8	Анионит насыщен за один цикл
5,0	722,7	200,0	140,6	
10,0	722,7	120,5	120,4	
25,0	722,7	78,4	100,4	
50,0	722,1	60,4	100,0	
55,0	709,8	60,4	100,0	
60,0	662,2	60,0	100,0	

Как видно из результатов табл.13.6, оптимальной является концентрация серной кислоты 10-50 г/л. При концентрации серной кислоты менее 10 г/л десорбции урана и железа практически не происходит. При концентрации серной кислоты более 50 г/л начинается заметная десорбция рения, в то время как ёмкость анионита по урану и железу не изменяется.

После обработки анионита КЭП -200 раствором серной кислоты анионит промывают водой, для снижения газовыделения и разогрева на стадии аммиачной десорбции. Из аммиачных десорбатов перренат аммония можно получать выпариванием с последующей перестройкой электродиализным методом.

## 13.6. Переработка урансодержащих сланцев

Один из интересных объектов комплексного использования урансодержащего сырья – сланцы. Урансодержащие сланцы представляют собой распространённую разновидность

бедных урановых руд, залегающих в Республике Узбекистан, США, Швеции, Эстонии и некоторых других странах. Сланцы относятся к осадочным породам морского происхождения. Они образовались, по – видимому, медленным осаждением коллоидных глинистых частиц, фосфатов и органических веществ в условиях плохой циркуляции.

Уран, содержание которого составляет 0,009 – 0,030%, находится в них либо в сорбированном состоянии в виде изоморфного замещения в фосфате, либо в виде минералов торбернита, метаторбернита и тьямунита.

Другой ценный минерал – ванадий, его содержание достигает 0,5% (в среднем 0,2-0,3%). Этот элемент представлен такими минералами, как роскоэлит, корвусит, карнотит и тьямунит. Основное содержание ванадия в пробе (до 65%) приходится на минерал роскоэлит.

Редкоземельные элементы также присутствуют в сланцах. В отдельных месторождениях их содержание весьма значительно и достигает 0,04%. Кроме того в урансодержащих сланцах присутствуют молибден, скандий, рений и другие ценные элементы.

Исследования по комплексной переработке этих руд ведутся в различных направлениях. Иногда с помощью методов механического обогащения удаётся разделить сланец на продукты, относительно обогащённые органическим веществом, сульфидами, карбонатами, алюмосиликатами. Обогащение урансодержащих сланцев в тяжёлых суспензиях на шведском заводе «Квантроп» подробно описано в разделе 4.2.5 (рис.4.20).

Для урансодержащих чёрных сланцев месторождения Чаттануга (США) был испытан окислительный обжиг, низкотемпературный вариант которого (500-600<sup>0</sup>С) обеспечивает практически полное удаление органики и сульфидной серы и перевод урана на 60-63% в соединения, извлекаемые серной кислотой.

Интересны полученные результаты при хлорировании сланцев газообразным хлором. При высокотемпературном хлорировании (1000-1100<sup>0</sup>С) в течение 1 ч в возгоны можно перевести до 96% урана. При низкотемпературном хлорировании (450-500<sup>0</sup>) с добавкой NaCl улетучивания урана не происходит. Его можно перевести на 87-92% в водорастворимую форму. Молибден при этом возгоняется на 90%.

Подробнее остановимся на результатах исследований по переработке урансодержащих чёрных сланцев некоторых месторождений Республики Узбекистан.

Пробы отобранных руд были представлены углеродисто-кремнистыми сланцами, микрокварцитами. Породы окварцованные, в зоне гипергенеза интенсивно ожелезненные коричневатого-красного цвета. Наблюдалось два типа руд: вторичные слюдяные (тьямунит-карнотитовые) и первичные настуран-сульфидные, которые в зависимости от состава вмещающих пород подразделены на силикатные, алюмосиликатные и карбонатные.

Руды месторождения являются комплексными: кроме урана они содержат ванадий, молибден и скандий. Содержание урана в исследованных пробах находилось в пределах 0,08 – 0,10 %, содержание ванадия в 2-2,5 раза выше – 0,16 – 0,25%. Содержания молибдена составило 0,005% и скандия 0,001% . Гранулометрический анализ руды представлен в табл.13.7

Таблица 13.7

**Гранулометрический анализ руды чёрных сланцев**

Класс крупности	Вес кг.	Выход %	Содержание элементов, %						
			U	V	Ra, Бк/кг	CO <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ca
-200+100	357	4,75	0,09	0,2	11819	0,145	6,6	0,91	0,72

-100+50	1235	16,44	0,115	0,21	13506	0,055	4,47	0,67	0,59
-50+25	1120	14,91	0,0447	0,13	5048	0,26	1,22	1,77	0,68
-25+10	1639	21,82	0,043	0,18	7297	0,22	3,26	0,69	0,7
-10+5	257	3,42	0,052	0,19	8812	0,27	4,37	0,48	0,65
-5+3	751,3	10,0	0,061	0,24	8073	0,19	4,51	0,49	0,74
-3+2	210,5	2,8	0,081	0,25	10202	0,35	6,79	0,29	0,95
-2+1	473,6	6,31	0,089	0,27	9775	0,29	7,67	0,03	1,09
-1+0	1467,6	19,54	0,135	0,28	12437	0,75	6,75	0	1,27
Исходная	7511	100,0	0,081	0,212	9712	0,31	4,54	0,64	0,83

Гранулометрический анализ руды показывает, что уран по классам крупности распределяется достаточно равномерно, незначительно концентрируясь в классах – 100 + 50 мм и – 1 + 0 мм. Другими словами, простым грохочением отделить пустую породу от кондиционной руды для этих руд не представляется возможным.

Исследованиями геофизиков установлено, что метод радиометрической сортировки для этих руд вполне приемлем.

При моделировании процесса радиометрической сортировки руды по параметру мощности экспозиционной дозы ( $MЭД = 9,54 \text{ мкР/ч}$ ) получены следующие технологические показатели (табл.13.8).

Таблица 13.8

#### Результаты радиометрической сортировки

Технологические показатели сортировки	Концентрат	Хвост	Исходная руда
Содержание, %			
уран	0,155	0,009	0,072
ванадий	0,341	0,074	0,195
Извлечение, %			
уран	93,8	6,2	100,0
ванадий	79,4	20,6	100,0
Выход, %	45,4	54,6	100,0

Первоначально исследовали обжиг чёрных сланцев с солью ( $\text{NaCl}$ ) с последующим отдельным извлечением сначала ванадия потом – урана. Для этого измельчённую руду с размером частиц примерно 0,2мм шихтовали с  $\text{NaCl}$  (10% от массы руды) и обжигали в печи при температуре  $850^{\circ}\text{C}$ . Уран при обжиге образует моноураниат натрия, а ванадий – ванадат натрия. Ванадат натрия хорошо растворим в воде: 21,1 г  $\text{NaVO}_3$  в 100 мл воды при  $25^{\circ}\text{C}$ . Моноураниат натрия в воде не растворим, но хорошо растворяется в разбавленной серной кислоте. Это свойство использовали для разделения урана и ванадия. Результаты опытов приведены в табл.13.9.

Таблица 13.9

#### Кинетика водного выщелачивания обожженной с $\text{NaCl}$ чёрносланцевой руды

Время выщелачивания, мин	Содержание в хвостах, %		Концентрация в растворе, мг/л			Извлечение, %	
	U	V	U	$V^{+4}$	$V^{+5}$	U	V
0 (исх.)	0,085	0,25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,085	0,18	0,0	0,0	233,4	0,0	28,0

30	0,085	0,18	0,0	0,0	233,4	0,0	28,0
60	0,085	0,18	0,0	0,0	233,4	0,0	28,0
60 с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 г/л	0,013	0,15	238,5	0,0	95,4	84,7	16,6

При водном выщелачивании предварительно обожжённой руды, действительно, уран в раствор не переходит, но ванадий извлекается всего на 28%. При последующем сернокислотном выщелачивании руды ванадий переходит в раствор совместно с ураном, загрязняя его. Таким образом, технология предварительного обжига руды с солью для чёрносланцевых руд данных месторождений неприемлема.

Проведёнными исследованиями установлено, что для чёрносланцевых руд оптимальной является сернокислотная технология их вскрытия. Найдена оптимальная концентрация серной кислоты в исходном растворе, равная 20 г/л (табл.13.20). При этом для достижения максимального извлечения по урану 88,2% и ванадию 28 % необходимо 4 часа контакта фаз в агитационном режиме. Добавка в качестве окислителя пиролюзита не привела к повышению извлечения металлов.

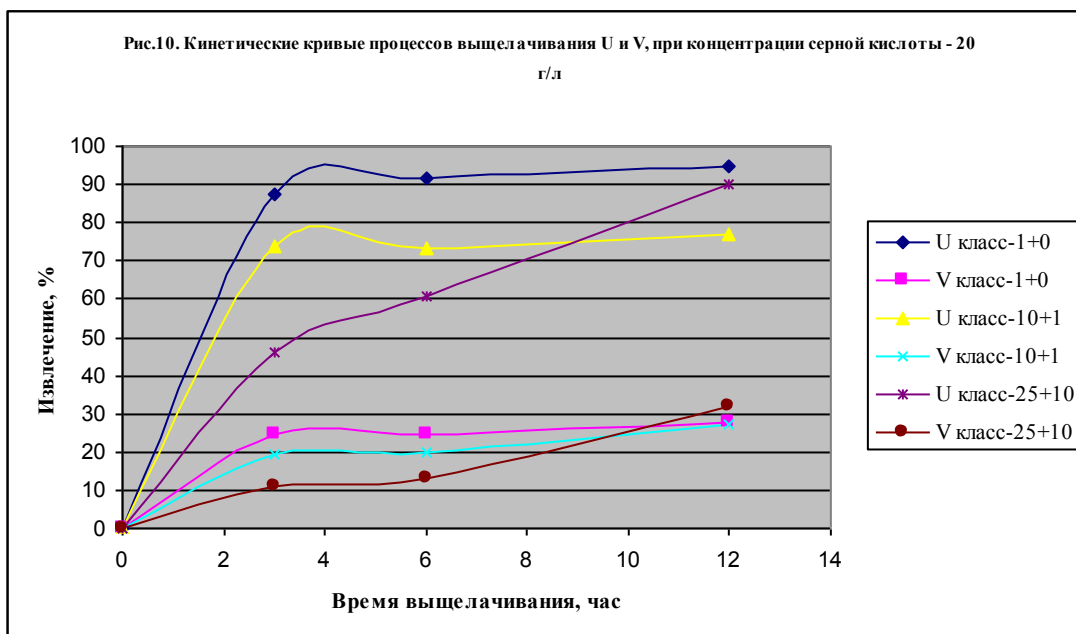
Исследования, проведённые для руды различных классов, подтвердили вывод об оптимальной концентрации исходной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 20 г/л. При этой концентрации получены кинетические кривые выщелачивания урана и ванадия для различных классов крупности руды (рис.1), которые также подтверждают, что оптимальное время выщелачивания составляет 4 ч.

Таблица 13.20

**Кинетика агитационного выщелачивания урана и ванадия из чёрносланцевых руд растворами серной кислоты различной концентрации**

T:Ж = 1:3; t=25<sup>0</sup>C; класс – 0,5 мм

τ, ч	Извлечение (%) при H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 5 г/л		Извлечение (%) при H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 10 г/л		Извлечение (%) при H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 20 г/л		Извлечение (%) при H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 30 г/л	
	U	V	U	V	U	V	U	V
0 (исх.)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,0	0,0	34,6	12,5	84,7	20,0	85,1	20,0
2	0,0	0,0	57,8	14,5	85,9	25,6	85,9	20,0
4	0,0	0,0	65,8	15,0	88,2	28,0	88,7	28,0
6	0,0	0,0	65,8	15,0	89,6	28,0	89,6	28,0
6 ч + 2 кг/т MnO <sub>2</sub>	0,0	0,0	65,8	15,0	89,6	28,0	89,6	28,0



**Рис.13.10. Кинетика агитационного выщелачивания урана и ванадия из руды различных классов раствором серной кислоты с концентрацией 20 г/л.**

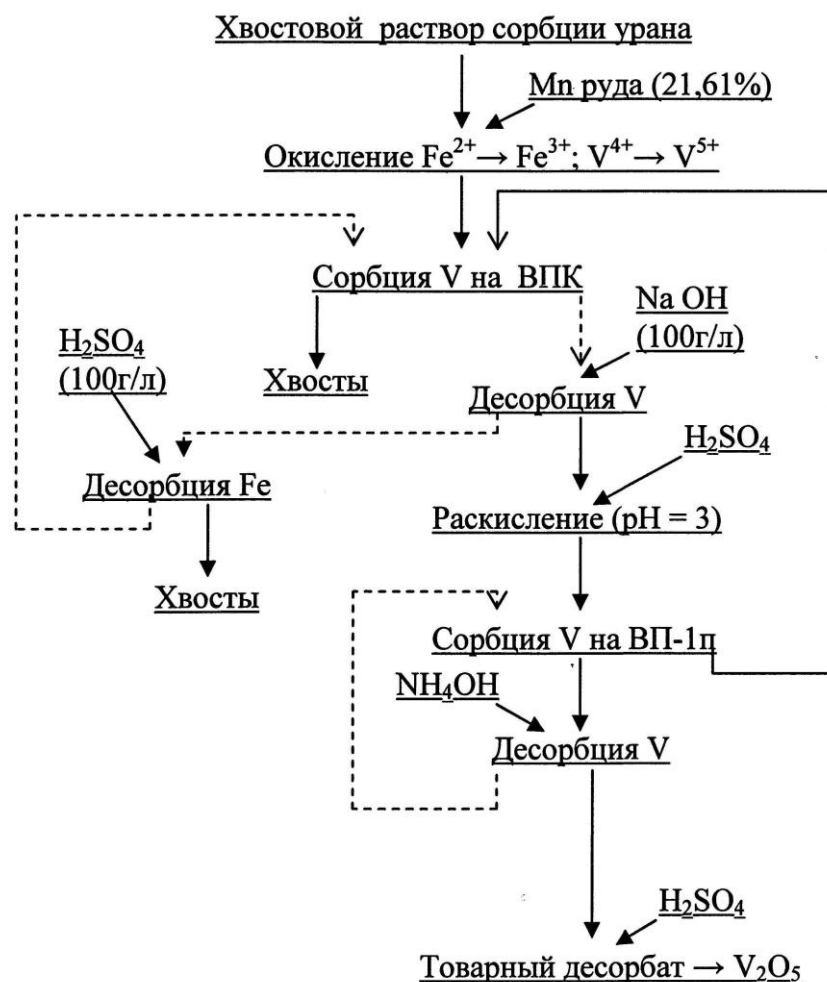
Были проведены также исследования по выщелачиванию урана и ванадия в перколяционном режиме. Итоговые результаты исследований приведены в табл. 13.21.

Таблица 13.21

**Результаты по перколяционному выщелачиванию урана и ванадия**

№	Наименование показателей	Ед. изм.	Классы крупности		
			-10+1мм	-10+0мм	-25+10мм
1	Содержание в исходной руде: U	%	0,073	0,100	0,036
	V	%	0,26	0,26	0,18
2	Ж:Т		2,89	2,6	2,61
3	Концентрация исх.раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	г/л	20	20	20
4	Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в продуктивном р-ре: max	г/л	19,83	20,8	14,7
	min		0	0	1,23
	средняя		8,05	5,2	11,08
	Ph		2,5	4,43	1,23
	Eh		456	645	789
5	Концентрация U в продуктивном р-ре max	мг/л	1432	934	800
	min		2,95	1,0	8,2
	средняя		181,5	368	125,5
6	Концентрация V в продуктивном р-ре max	мг/л	955	754	576,32
	min		48	0,93	33,12
	средняя		265	328	150,9
7	Плотность орошения	л/м <sup>2</sup> · час	10	10	10
8	Извлечение U	%	86,52	89,5	80,6

9	Извлечение V	%	28,0	28,0	16,7
10	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	кг/т	42,7	48,9	26,97
11	Удельный расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> U V	г/кг	0,072 0,144	0,055 0,098	0,010 0,14
12	Остаточное содержание в хвостах U V	%	0,0098 0,173	0,0105 0,187	0,007 0,15



**Рис.13.11. Технологическая схема сорбции ванадия и получения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Как видно из результатов, приведённых в табл.13.21, извлечение урана зависит от крупности куска руды, но даже при крупности -25 + 10 мм извлечение урана достигает 80,6% при плотности орошения 10 л/м<sup>2</sup> · ч и Ж:Т = 2,6:1.

Сорбция урана из продуктивных растворов. В качестве продуктивного раствора использовали раствор от перколяционного выщелачивания руды класса крупности -25+10 мм и окомкованного класса -10 + 0 мм. Раствор имел следующий состав, мг/л: урана – 170,8; ванадия – 133,7; серной кислоты – 14 800; с рН = 1,13. Для повышения ёмкости смолы (сильноосновной анионит А-606 фирмы «Пюралайт») раствор нейтрализовали до рН=2. При сорбции в динамических условиях получены следующие результаты: ёмкость смолы по урану – 42 мг/л; ёмкость смолы по ванадию – 0,23 мг/л, концентрация урана в хвостах сорбции – 3 мг/л.

Десорбцию урана проводили раствором аммиачной селитры с концентрацией  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 70-80$  г/л с добавкой азотной кислоты 5-7 г/л. Полнота десорбции урана составила 98%.

Далее провели процесс осаждения урана путём нейтрализации десорбатов раствором аммиака до  $\text{pH} = 7,0$  и последующей фильтрации суспензии. Полученный диуранат аммония (52,8% U) раскисляли до концентрации урана 17,68% и проводили экстракционную перемешку. Продукция – закись-окись урана, - по содержанию урана и примесей отвечала требованиям ТУ (содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  не более 0,1% (к урану)).

Сорбцию ванадия проводили из маточных растворов сорбции урана на амфолите ВПК. Последующую десорбцию ванадия осуществляли раствором гидроокиси натрия. Подкисление десорбатов до  $\text{pH} = 3$  и перемешку сорбцию ванадия проводили на слабоосновном анионите ВП-1п. Аммиачная десорбция ванадия, последующее осаждение соли ванадия и её прокаливание позволили получить пятиокись ванадия с содержанием основного вещества 97,2%.

Технологическая схема сорбционного извлечения ванадия и получения  $\text{V}_2\text{O}_5$  представлена на рис. 13.11

## ГЛАВА XIV. Аффинаж и металлургия урана

### 14.1. Общие положения

Конечным продуктом урановых гидрометаллургических заводов является закись-окись урана. Для использования урана в атомной технике требуются ядерно-чистые металлический уран или его окислы. Сущность понятия ядерной чистоты связана с эффективными сечениями захвата различными элементами – примесями медленных нейтронов. Эти сечения неодинаковы для различных элементов (табл.14.1).

Таблица 14.1

**Сечения поглощения тепловых нейтронов некоторыми элементами**

Элемент	O	Al	Fe	Cu	Co	Au	B	Cd	Eu	Sm	Gd
Сечение поглощения, барн	0,0002	0,215	2,43	3,59	34,8	94,0	750	2400	4500	6500	44000

Наиболее опасными являются элементы с максимальным сечением захвата нейтронов, особенно Cd, Eu, Sm и Gd. В реальных системах на ядерные свойства вещества влияет не одна какая-либо примесь, а вся их сумма. Для количественной оценки влияния суммы примесей на захват нейтронов существует понятие «коэффициент опасности», который выражается в %. Он не должен превышать определённого значения, например 0,20% (Канада).

В табл. 14.2 приведены наиболее строгие кондиции по содержанию примесей в ядерно-чистом уране, принятые в Канаде.

Таблица 14.2

**Кондиции по содержанию некоторых примесей в ядерно-чистом уране, принятые в Канаде**

Элемент	Допустимое содержание, ppm	Элемент	Допустимое содержание, ppm	Элемент	Допустимое содержание, ppm
Бор	0,2	Марганец	5	Алюминий	30
Кадмий	0,2	Хром	10	Железо	35
Молибден	1	Никель	15	Мышьяк	35
Гафний	5	Кремний	20	магний	40
Кобальт	5	Ванадий	30		

Вот почему требуется дальнейшая, более глубокая химическая очистка урана от примесей, называемая аффинажем урановых концентратов.

## 14.2. Аффинаж урана

Разработано несколько методов аффинажа урана: пероксидный, карбонатный и экстракционный с помощью ТБФ. В настоящее время в промышленности в основном используется экстракционный аффинаж.

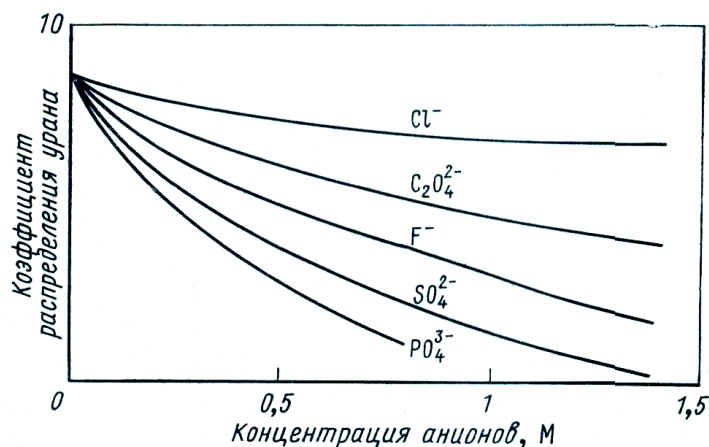
Механизм экстракции урана с помощью ТБФ был подробно рассмотрен в разделе 12.5, там же приведены экспериментальные данные о влиянии основных факторов на экстракцию урана с помощью ТБФ. В целом можно отметить, что экстрагирование урана из азотнокислых растворов ТБФ высокоселективно, что подтверждают следующие значения коэффициентов распределения и разделения урана и примесей (табл. 14.3).

Таблица 14.3

**Коэффициенты распределения урана и примесей в 3%-ном ТБФ**

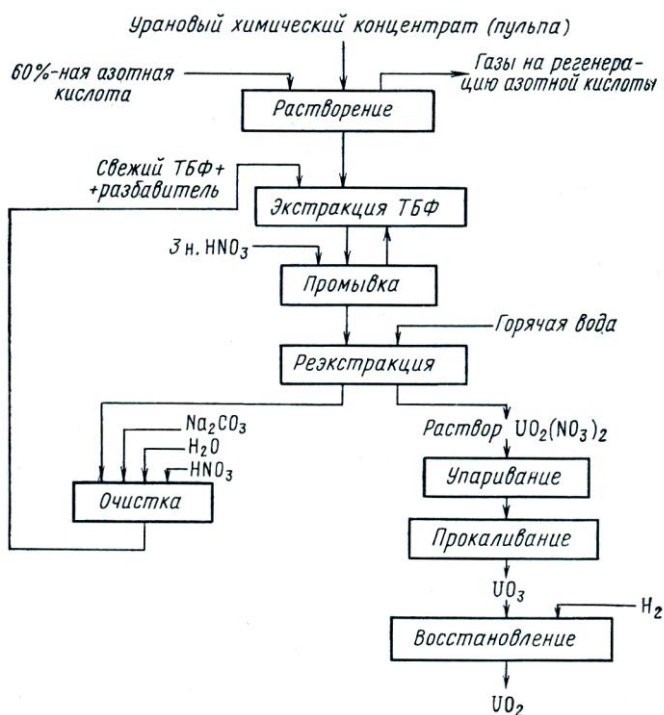
Элемент	Коэффициент распределения	Коэффициент разделения
Уран	3,3	-
Железо (+3)	0,0003	11000
Алюминий	0,00001	330000
Кальций	0,0005	6600
Фосфат-ион	0,00001	330000
Сульфат-ион	0,0065	508
РЗЭ (+3)	0,005	660

Отрицательно на экстракцию урана из азотнокислых растворов ТБФ влияют примеси анионов – комплексообразователей урана (сульфат, фосфат, фторид, оксалат и др.) В их присутствии экстракция урана ухудшается (рис.14.1).



**Рис.14.1. Зависимость коэффициента распределения урана при экстракции ТБФ из 0,5 М HNO<sub>3</sub> от концентрации анионов-комплексообразователей**

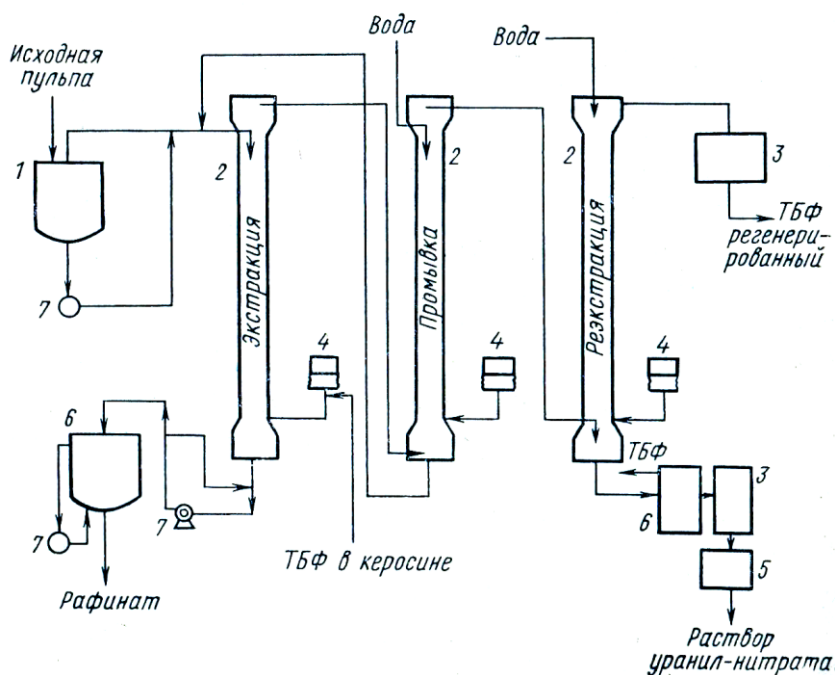
В целом можно утверждать, что экстракционные свойства ТБФ делают его пригодным для аффинажной переработки химических концентратов урана по общей схеме, представленной на рис.14.2.



**Рис.14.2. Принципиальная схема аффинажа урана с применением экстракции ТБФ**

Рассмотрим работу американского аффинажного завода в Фернолде (штат Огайо), на котором аффинажной переработке подвергают богатый урановый химический концентрат. Выщелачивание этого концентрата производят с применением 60%-ной азотной кислоты в агитаторах из нержавеющей стали. Равновесная концентрация урана в пульпе составляет 200-290 г/л при содержании твёрдого не более 5%. Экстракцию урана проводят прямо из пульпы с помощью 33,5% - ного ТБФ в керосине.

После экстракции органическая фаза содержит 100-110г г/л урана и 0,2 М азотной кислоты. Концентрация урана в маточниках экстракции не более 0,1 г/л. Схема отделения аффинажа показана на рис. 14.3.



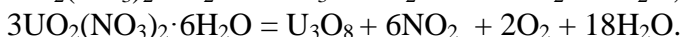
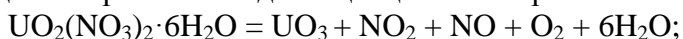
**Рис.14.3. Схема аффинажа урана на заводе в Фернолде (штат Огайо, США)**

Реэкстракт содержит 100 г/л урана и около 0,1 М азотной кислоты. Практически это чистейший раствор уранил-нитрата, который направляют на упаривание и термическое разложение соли для получения ядерно-чистой трёхокси урана.

### 14.3. Получение двуокиси урана

Двуокись урана получают в две стадии. На первой стадии из нитрата уранила получают трёхокись или закись-окись урана. На второй стадии трёхокись или закись-окись урана восстанавливают до  $UO_2$ .

**Получение окислов урана из уранил-нитрата.** Получение окислов из уранил-нитрата основано на процессе термической диссоциации соли при повышенной температуре:



Первая реакция протекает при температуре 200-500<sup>0</sup>С, вторая – при 600-900<sup>0</sup>С. В промышленной практике процесс осуществляется в печах кипящего слоя. Схема получения  $UO_3$  из уранил-нитрата представлена на рис.14.4.

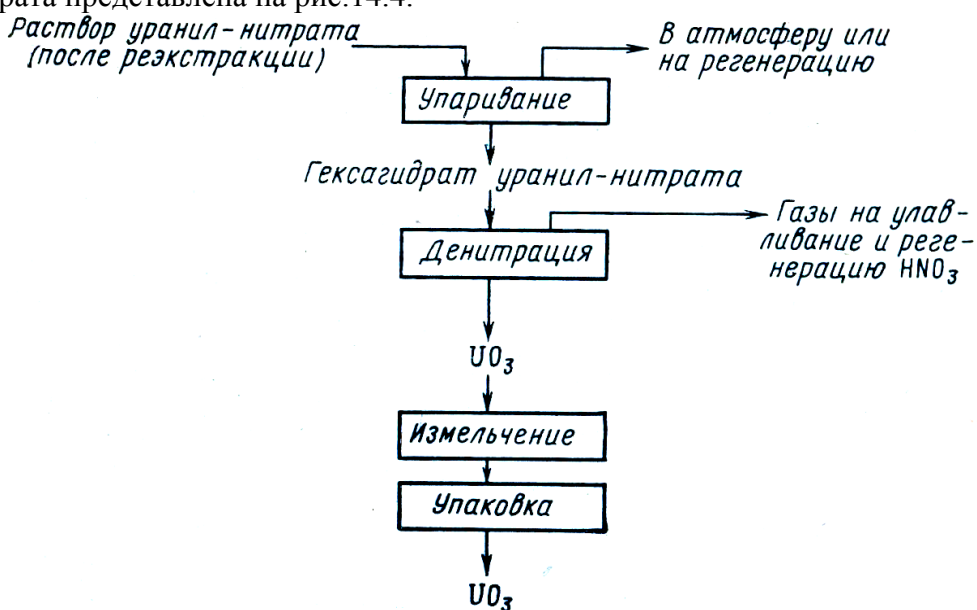


Рис. 14.4. Схема получения  $UO_3$  из уранил-нитрата

Упаренный до 70-100 % гексагидрат уранил-нитрата впрыскивается форсунками в печь кипящего слоя. Слов в печи создаётся на основе гранул  $UO_3$  под действием воздушного дутья. Аппарат обогревается с помощью внешнего источника. Отходящие газы фильтруют через металлокерамический фильтр. Окислы азота улавливают и утилизируют для получения азотной кислоты. Процесс денитрации в аппаратах кипящего слоя характеризуется отсутствием местных перегревов, высокой скоростью термической диссоциации, хорошей регулируемостью процесса.

**Получение двуокиси урана.** Для получения  $UO_2$  в качестве восстановителя используют водород, который получают в требуемом количестве на промышленных установках электролитическим методом из воды. В табл. 14.4 приведены реакции восстановления и некоторые термодинамические константы.

Таблица 14.4

#### Реакции получения $UO_2$

Реакция	Температура, <sup>0</sup> С	$\Delta G$ , кал/г·атом U
$UO_3 + H_2 = UO_2 + H_2O$	100	-28003
	900	- 30990
	100	-16161

$\frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{2}{3}\text{H}_2 =$ $\text{UO}_2 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	900	-12917
--	-----	--------

Значения  $\Delta G$  благоприятны для протекания процесса восстановления: реакции протекают с высоким выходом  $\text{UO}_2$ . Однако более сложна кинетическая характеристика процесса. Несмотря на значительные расхождения имеющихся экспериментальных данных, восстановление трёхокси урана описывается довольно простым уравнением:

$$(1 - E)^{1/3} = 1 - K \cdot \tau,$$

где  $E$  – степень превращения вещества;  $K$  – постоянная, включающая константу скорости реакции;  $\tau$  – продолжительность процесса.

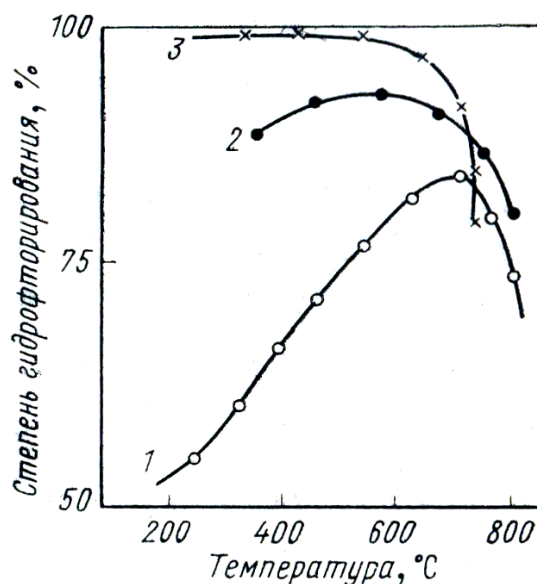
Процесс восстановления ведут в аппаратах кипящего слоя – высокопроизводительных и полностью автоматизированных. Применение этих аппаратов позволяет получать особо реакционноспособную  $\text{UO}_2$ .

#### 14.4. Получение тетрафторида урана

Тетрафторид урана  $\text{UF}_4$  – промежуточный продукт при производстве металлического урана и гексафторида урана в промышленном масштабе. В настоящее время тетрафторид урана получают в основном методом гидрофторирования с помощью газообразного  $\text{HF}$  по реакции



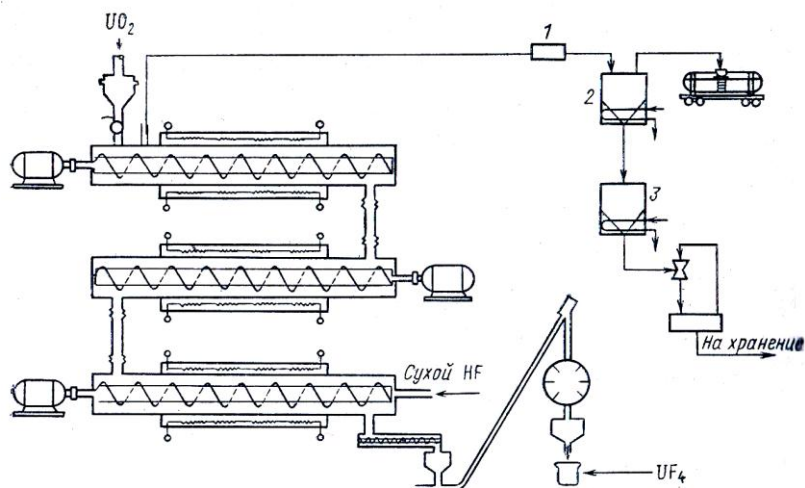
Огромное значение для практического осуществления гидрофторирования двуокиси урана играет роль крупность двуокиси урана. На рис.14.5 представлена степень превращения трёх типов двуокиси урана в  $\text{UF}_4$  от температуры.



**Рис.14.5. Степень превращения трёх типов двуокиси урана в  $\text{UF}_4$  от температуры:**

1- крупный непористый материал; 2 – крупный пористый материал; 3 – тонкий материал

Из рис.14.5 следует вывод, что наибольший выход продукта достигается при гидрофторировании тонкой  $\text{UO}_2$  при температуре 250-550<sup>0</sup>С.



**Рис. 14.6. Схема установки для гидрофторирования двуокиси урана в шнековых реакторах:**

1 – фильтр; 2 – конденсатор для 70 %-ного HF; 3 – конденсатор для безводного HF.

Получение  $UF_4$  методом гидрофторирования осуществляют в США на 20 установках. На заводах в Падьюке и Уолдон – Спринге гидрофторирование осуществляют в трёх горизонтальных шнековых реакторах, расположенных один над другим (рис.14.6). Шнек предназначен для транспортировки материала по длине реактора и для перемешивания. В целях подавления обратной реакции, вызываемой накоплением водяных паров в результате прямой реакции, применяют противоток твёрдой фазы относительно газовой фазы и соблюдение особого температурного режима, при котором температура входящего газа составляет  $500-600^{\circ}C$ , а выходящего  $300-400^{\circ}C$ .

Процесс характеризуется следующими показателями: производительность установки  $660 \text{ кг/ч}$  при времени пребывания материала в зоне реакции 5-6 ч. Питание производится газообразным HF с чистотой 99,95%, подогретым до  $100-120^{\circ}C$ , в количестве 220% от стехиометрии. Непрореагировавший избыток HF конденсируется после аппарата в виде 70 %-ного продукта и продают другим предприятиям.

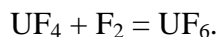
Состав получаемого на этих заводах тетрафторида урана характеризуется следующими данными, %:  $UF_4$  95 – 96,2;  $UO_2F_2$  2,5 -1,5; Fe –  $5,5 \cdot 10^{-3}$ ; Ni –  $3,5 \cdot 10^{-3}$ ; Cr -  $9,0 \cdot 10^{-4}$ ; Mn, Cd, Mo -  $1,0 \cdot 10^{-3}$ .

На некоторых заводах США, Канады и Англии гидрофторирование осуществляют в аппаратах кипящего слоя. К достоинствам этого аппаратного оформления относится непрерывность процесса, хорошая теплопередача и регулируемое отсутствие движущихся частей. Основные недостатки этих аппаратов: большой пылеунос и трудности утилизации отхода разбавленной плавиковой кислоты.

#### 14.5. Получение гексафторида урана

Гексафторид урана  $UF_6$  – важнейшее соединение урана, которое используется для разделения изотопов уран – 238 и уран – 235, поскольку  $UF_6$  является единственным урансодержащим веществом, существующим при обычной температуре в газообразном состоянии (см. рис.1.6).

В настоящее время, как правило, на большинстве предприятий сначала получают тетрафторид, в котором четыре атома фтора введено за счёт использования относительно дешевого HF, а затем при фторировании  $UF_4$  присоединяют ещё два атома фтора в результате реакции



Реакцию осуществляют либо при  $300 - 400^{\circ}C$ , либо даже при  $900-1000^{\circ}C$ .

Во всех случаях для фторирования требуется газообразный элементарный фтор. Его, как правило, получают непосредственно на предприятиях, где осуществляют производство гексафторида урана.

В настоящее время на предприятиях по производству  $UF_6$  используют следующие типы аппаратов – фтораторов: шнековые реакторы горизонтального типа; аппараты кипящего слоя; пламенные или факельные реакторы. Рассмотрим принцип действия этих аппаратов.

**Фторирование в шнековых реакторах.** Шнековые реакторы – это горизонтальные неподвижные цилиндры с внешним обогревом. Внутри вращается перемешивающее устройство, выполненное в виде шнека, служащее как для перемешивания тетрафторида в процессе фторирования, так и для продвижения его по длине печи. Твёрдый продукт  $UF_4$  и фтор-газ подают по принципу прямотока. Образующийся  $UF_6$  удаляют из отходящего газа, являющегося смесью  $UF_6$  и  $F_2$  конденсацией, а оставшийся фтор направляют в другой аппарат подобного типа для фторирования новых порций  $UF_4$ . Схема шнекового аппарата – фторатора представлена на рис.14.7.

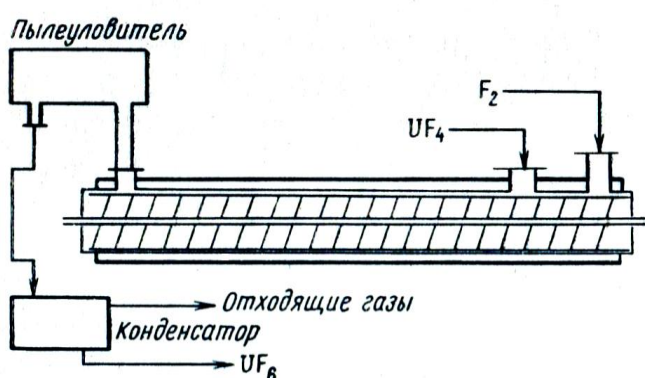
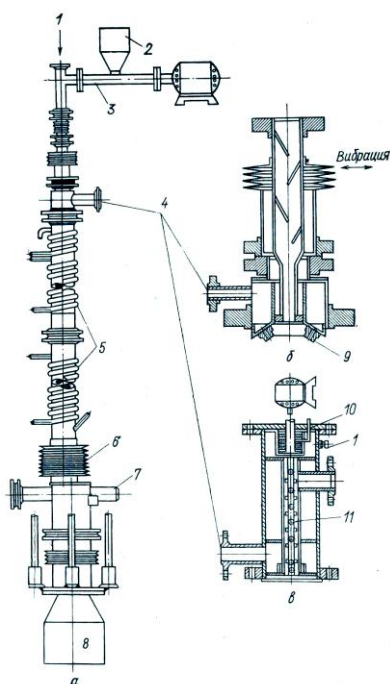


Рис.14.7. Схема шнекового аппарата – фторатора

Производительность таких аппаратов невелика.

**Фторирование в аппаратах кипящего слоя** обладает целым рядом преимуществ: хорошее терморегулирование и теплопередача, отсутствие местных перегревов, непрерывность. В аппарат подают смесь  $F_2$  (75-80 %) с азотом. В реакционной зоне поддерживают температуру 400 – 450<sup>0</sup>С. Для образования кипящего слоя применяют добавку  $CaF_2$ , который в этих условиях инертен. Непрерывно вводимый в кипящий слой тетрафторид урана превращается в гексафторид, который через верхний патрубок направляется для пылеочистки на фильтры, выполненные из пористого (спечённого) монель – металла. Наибольшая эффективность достигается при отношении высоты кипящего слоя к диаметру аппарата, равном 5:1. Однако полностью отогнать уран из кипящего слоя не удаётся. в нём остаётся 1-2 % урана. Весь аппарат выполнен из монель – металла.

**Фторирование в пламенных реакторах.** Пламенные реакторы – наиболее современные высокопроизводительные аппараты для фторирования. В них происходит сжигание  $UF_4$  в факеле  $F_2$  подобно сжиганию пылевидного топлива в котельных современных ТЭС. Главной частью аппарата является шахта (труба) из монель – металла или никеля диаметром 200 мм и длиной 3 м (рис.14.8).



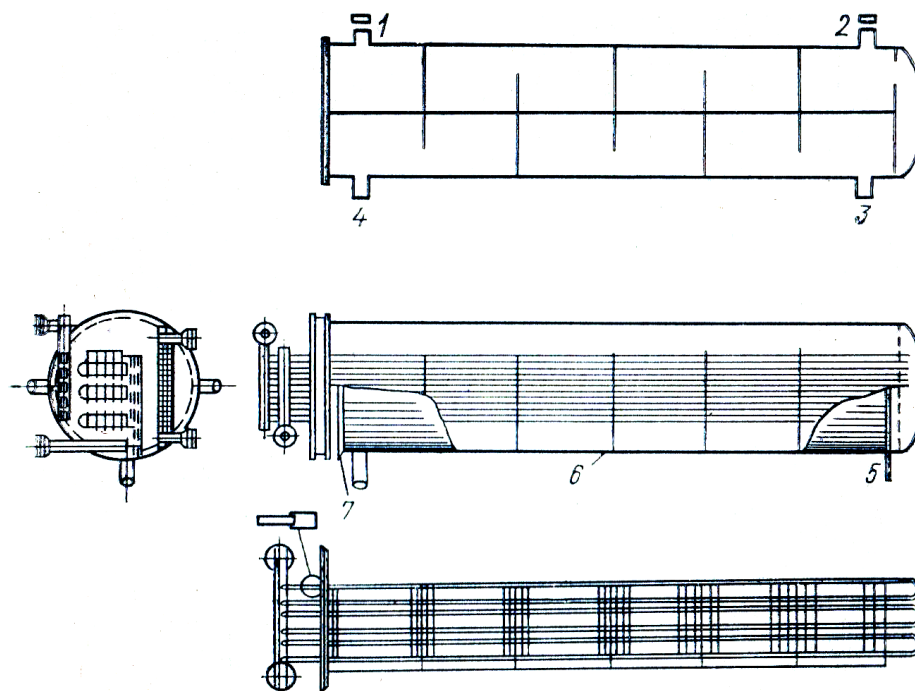
**Рис.14.8. Схема пламенного реактора для фторирования (а), вибрационной диспергирующей насадки (б) и вращающегося диспергатора (в):**

1- подача газа – разбавителя; 2 – бункер питателя; 3 – шнек питателя; 4 – ввод фтора; 5 – охлаждающие змеевики; 6 – эластичное соединение; 7 – труба для вывода газов; 8 – приёмник «зо-ль»; 9 – сопла; 10 – уплотнение; 11 – вал с лопатками.

В верхней части установлен смеситель – распылитель питания для твёрдого  $UF_4$  и газа  $F_2$ . Температуру стенок реактора поддерживают в пределах  $450-500^{\circ}C$  охлаждением водой или паром. При более низкой температуре стенок реактора происходит отложение на них настывлей и налипание продуктов. Более высокая температура приводит к разрушению стенок реактора.

В самом факеле, где протекает реакция фторирования, температура составляет  $900-1000^{\circ}C$ . В эти условия реакция протекает практически мгновенно. Газ из пламенного реактора, содержащего около 75 %  $UF_6$ , до 10 % неиспользованного  $F_2$  и 15% смеси  $O_2 + N_2 + HF$  направляют на пылеулавливание на фильтрах, где фильтрующим материалом служит спечённый порошок никеля.

После фильтра горячий газ ( $600^{\circ}C$ ) направляют на вымораживание (десублимацию)  $UF_6$ . Газ пропускают через охлаждаемый конденсатор (рис.14.9), при этом  $UF_6$  осаждается на холодных стенках в виде твёрдого продукта.



**Рис.14.9. Схема конденсатора для  $UF_6$  с внутренним охлаждением:**

1 – патрубок для выхода газа; 2 – патрубок для ввода газа; 3,4 – патрубки для присоединения приборов; 5 – выход нагревающего змеевика; 6 – корпус; 7 – поддерживающие пластины

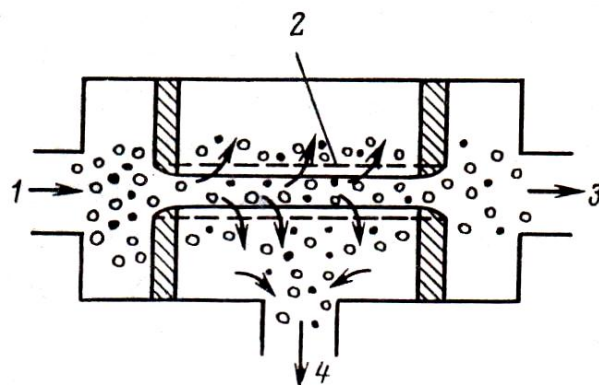
После заполнения аппарата твёрдым  $UF_6$  проводят операцию плавки под давлением (в заглушенном аппарате), а затем выпуск расплавленного гексафторида урана. Температура жидкого  $UF_6$  при этом составляет  $80-90^{\circ}C$ , давление 3 – 4 атм. В настоящее время существуют конструкции десублиматоров, позволяющие непрерывно удалять сконденсированный твёрдый  $UF_6$  в виде порошка.

#### 14.7. Разделение изотопов урана - 235 и урана - 238

В промышленном масштабе разделение изотопов урана осуществляется методом газовой диффузии или методом центрифугирования. В обоих случаях используют газообразный гексафторид уран, являющийся и сырьём, и рабочим газом, и конечным продуктом процесса.

Метод газовой диффузии основан на молекулярном истечении газа, при котором поток отдельных молекул проходит через пористую перегородку с мельчайшими отверстиями. Законы молекулярного течения молекул через тончайшие отверстия – поры – требуют, чтобы размеры или диаметр капиллярных каналов были меньше, чем средняя длина (расстояние) свободного пробега молекулы, которую она проходит, не сталкиваясь с какой – либо другой молекулой. Попадая в такие мельчайшие поры, лёгкие и тяжёлые молекулы газа – гексафторида урана- между собой почти не сталкиваются, а взаимодействуют только со стенами пор.

При этом соединение более лёгкого изотопа, в данном случае гексафторида урана – 235, как более проворное, проходит легче и концентрируется за перегородкой. Соответственно более тяжёлый изотоп - гексафторид урана – 238, концентрируется перед перегородкой. В результате за перегородкой будет накапливаться всё больше лёгких молекул и газовая смесь гексафторида урана там будет несколько обогащена ураном -235 по сравнению с газовой смесью на входе в перегородку (рис. 14.10).



**Рис. 14.10. Схема диффузионного процесса при обогащении урана изотопом уран – 235:**

1- газообразный исходный гексафторид урана; 2 – пористая трубка (диффузионный фильтр); 3 – обеднённый уран по изотопу уран -235; 4 – обогащённый уран по изотопу уран – 235.

Увеличение доли урана – 235 после прохождения одной перегородки крайне мало, но когда каскад машин с пористыми перегородками вытягивается на километры, то на «выходе» содержание урана -235 достигает десятков процентов вместо первоначальных 0,711 %.

Различие масс урана -238 и урана – 235 очень мало – всего три атомных единицы. Скорости теплового движения различаются также незначительно – они обратно пропорциональны массам лёгких (348) и тяжёлых (352) молекул гексафторида урана.

Максвелл показал, что относительная скорость, с которой молекулы газа попадают в малые отверстия, обратно пропорциональна квадратному корню из их молекулярных масс:

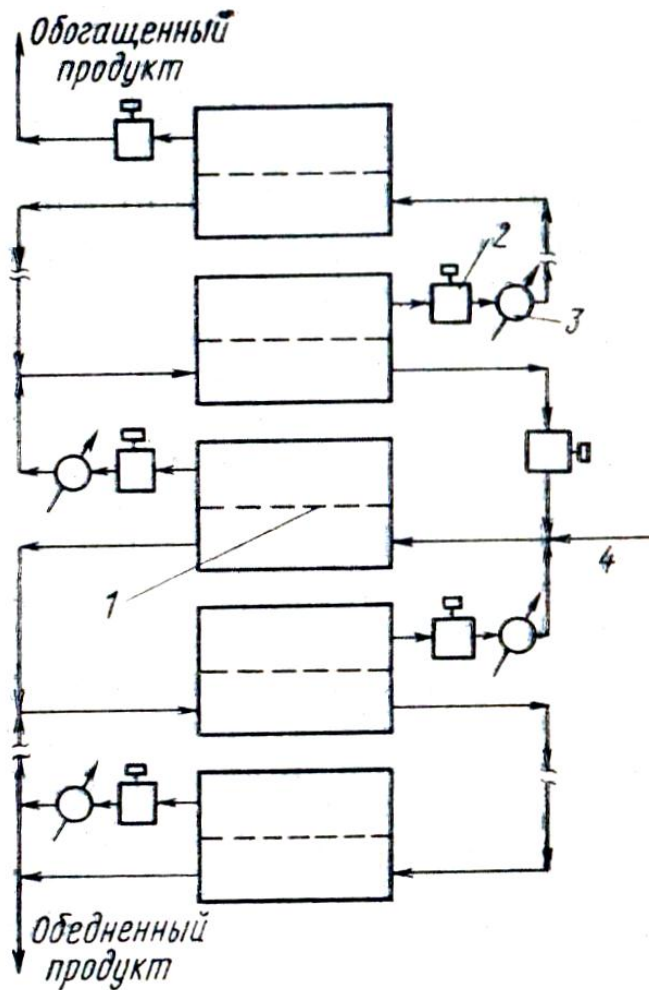
$$V_2/V_1 = (M_1/M_2)^{1/2} = (352/349)^{1/2} = 1,0043.$$

Таким образом, если газообразному  $UF_6$ , приготовленному из природного урана, дать возможность проходить через пористую оболочку, то концентрация лёгких и тяжёлых молекул до и после перегородки изменится в отношении 1,0043 (практически 1,002). Это значит, что, пропустив гексафторид урана однократно через пористую перегородку на одной диффузионной машине (на одной разделительной ступени), можно повысить относительную концентрацию изотопа уран – 235 не более чем на 0,2 %. То есть после прохождения природного урана одной диффузионной ступени содержание урана -235 в нём повышается с 0,711 до 0,7124 %, 14 ступеней – до 0,731 % и т.д.

Для получения 1 кг урана 90 %-ного обогащения ураном -235 нужно:

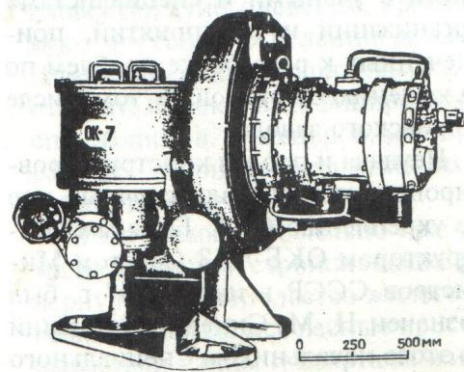
- создать каскад в несколько тысяч последовательно соединённых диффузионных машин;
- затратить 600 000 кВт·ч электроэнергии, необходимой для питания электродвигателей компрессоров, прокачивающих газ через пористые перегородки с необходимым напором;
- израсходовать 175 – 220 кг природного урана.

Аппаратуру, используемую при этом, изготавливают очень точной, она работает под вакуумом и абсолютно герметична. Размер пор в перегородках составляет 100 – 300 Å. Схема газодиффузионного каскада показана на рис. 14.11.



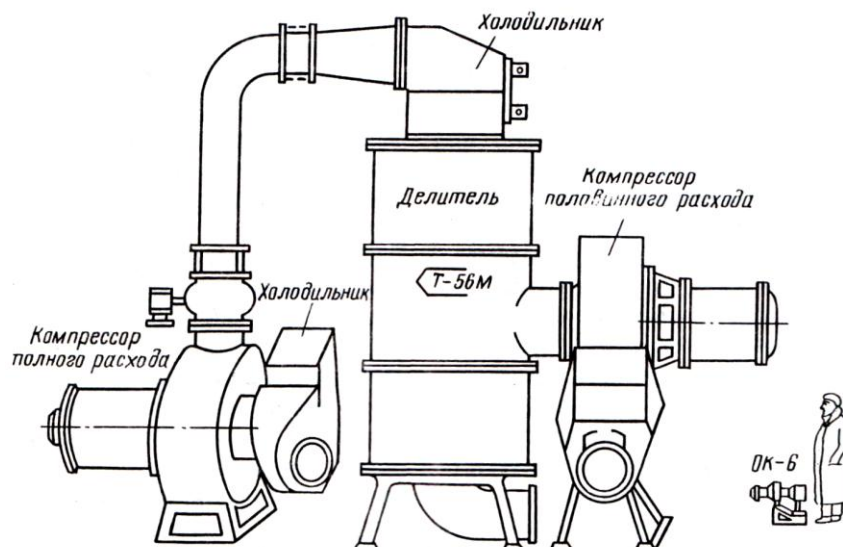
**Рис. 14.11. Схема газодиффузионного каскада для разделения изотопов урана:**  
 1 – пористая перегородка; 2 – компрессор; 3 – холодильник; 4 – ввод гексафторида урана.

Для осуществления процесса газодиффузионного разделения изотопов были сконструированы изготовлены и диффузионные машины. Внешний вид диффузионной машины ОК-7 представлен на рис. 14.12.



**Рис. 14.12. Диффузионная машина ОК -7.**

Совершенно естественно, что по мере прохождения газа  $UF_6$  через каскад обогащения, объём гексафторида урана, обогащённого ураном -235 будет уменьшаться. Следовательно, и размер диффузионных машин тоже будет уменьшаться. На рис.14.13 представлены самая большая и самая маленькая диффузионные машины в каскаде обогащения.



**Рис.14.13. Самая большая и самая маленькая диффузионные машины в каскаде обогащения**

Другой освоенный в промышленности метод разделения изотопов – метод газового центрифугирования. Этот метод основан на разделении газов с разными молекулярными массами при прохождении через центробежное поле. Если коэффициент обогащения  $\alpha$  невысок, то уравнение, связывающее  $\alpha$  с молекулярными массами  $M_1$  и  $M_2$  разделяемых газов, может быть записано в следующем виде:

$$\alpha - 1 = (M_2 - M_1) \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot w / 2RT,$$

где  $r_1$  и  $r_2$  – внутренний и внешний радиус центрифуги;  $w$  – угловая скорость вращения (число оборотов, умноженное на  $2\pi$ ). Из этого уравнения видно, что эффективность разделения зависит не от отношения молекулярных масс, а от их разности, что особенно выгодно для разделения изотопов тяжёлых элементов. В почти обратимом разделительном потоке при центрифугировании расходуется небольшое количество энергии.

Основное преимущество центробежной технологии – в уменьшении удельного расхода электроэнергии в 10 раз (рис.14.20 и 14.21).

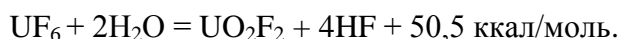
### 14.8. Переработка гексафторида урана

На установках по разделению изотопов урана получается два продукта. Первый продукт – гексафторид урана, обогащённый изотопом урана -235 до 2,5, 5, 10, 40, 60, 90 и даже 95-98%. Процентный выход такой обогащённой фракции всецело зависит от степени обогащения: он незначителен при высокой степени обогащения и намного больше при низкой степени обогащения. Второй продукт – гексафторид урана, обеднённый лёгким изотопом урана -235 до его содержания 0,2-0,4 %. Выход этой фракции близок к исходному количеству гексафторида урана и колеблется в пределах 75-99% от него. Это так называемый отвальный гексафторид урана.

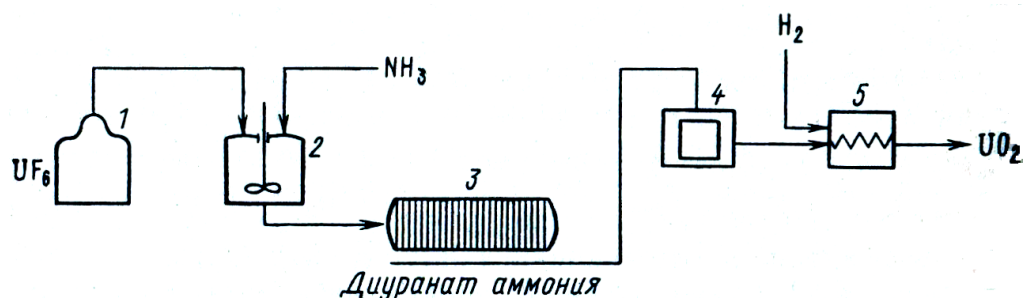
Для практического использования в качестве ядерного горючего требуется обогащённый уран в виде металлического урана или двуокиси. Получение металлического урана производят из тетрафторида урана (см. раздел 14.9). Поэтому переработку обогащённого гексафторида урана ведут либо до  $UO_2$ , либо до  $UF_4$ .

**Получение двуокиси урана** осуществляют путём гидролиза  $UF_6$  в водной среде, последующего осаждения диураната аммония, его прокалывание до закиси-окиси и восстановление до  $UO_2$ .

В основе гидролиза лежит реакция



Процесс проводят в охлаждаемых агитаторах, выполненных из платины, серебра или свинца с мешалками. Из полученного раствора осаждают диуранат аммония, который отфильтровывают и прокаливают до  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Далее следует восстановление  $\text{U}_3\text{O}_8$  до  $\text{UO}_2$  (рис. 14.14).



**Рис.14.14. Гидролизная схема получения  $\text{UO}_2$  из  $\text{UF}_6$ :**

1 – сосуд с  $\text{UF}_6$ ; 2 – реактор для гидролиза; 3 – фильтр – пресс; 4 –печь для сушки диураната аммония; 5 – печь для прокаливания и восстановления окислов до  $\text{UO}_2$ .

Полученная двуокись урана является конечным продуктом и поступает на приготовление керамических твэлов для ядерных реакторов. Надо сказать, что за последнее время твэлы на основе обогащённой  $\text{UO}_2$  получили большое признание и распространение. В отличие от металлического урана она не обнаруживает анизотропных искажений под действием излучения реактора, не имеет аллотропических превращений при сравнительно низких температурах и практически не реагирует с водой.

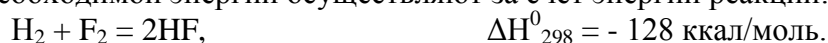
При использовании высокообогащённой  $\text{UO}_2$  в качестве реакторного топлива порошок двуокиси урана обычно диспергируется в материалах, обладающих хорошей теплопроводностью, таких как керамика, алюминий и нержавеющая сталь. В результате этого выделяющаяся за счёт деления урана энергия может быстро передаваться теплоносителю.

**Восстановление гексафторида урана водородом.** Второе направление переработки обогащённого ураном  $^{235}\text{UF}_6$  состоит в получении тетрафторида урана, который используется для получения металлического урана.

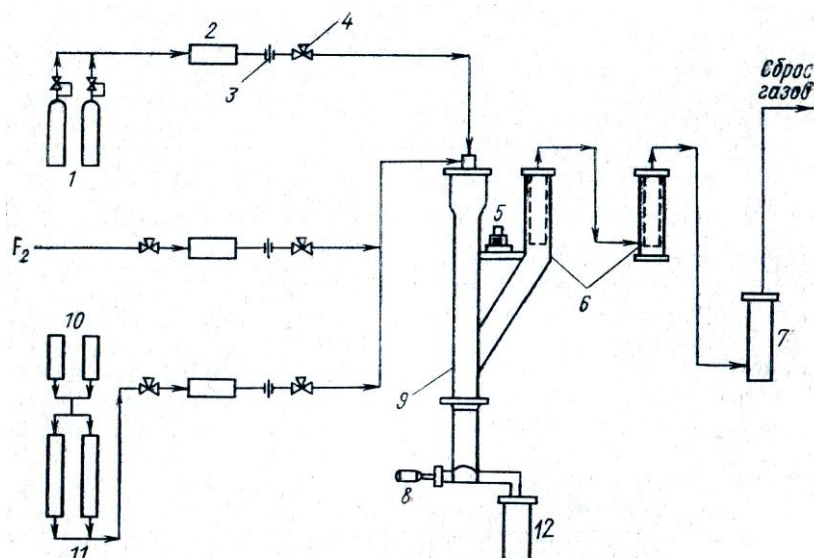
В основе метода получения тетрафторида урана из гексафторида урана лежит реакция, осуществляемая в газовой фазе:



Уникальность осуществления этого процесса в промышленных условиях заключается в том, что подвод необходимой энергии осуществляют за счёт энергии реакции:



Для этого в реактор подаётся смесь  $\text{UF}_6 + \text{F}_2$ . За счёт энергии реакции образования HF в факеле фтороводородного пламени возбуждается и реакция восстановления  $\text{UF}_6$  до  $\text{UF}_4$ . Аппаратурная схема восстановления гексафторида урана водородом в холодностеночном реакторе приведена на рис. 14.15.



**Рис.14.15. Технологическая схема восстановления  $UF_6$  водородом в реакторе с холодными стенками:**

1 – баллоны с водородом; 2 – буферная ёмкость; 3 – диафрагма; 4 – регулятор расхода водорода; 5 – вибратор; 6 – пористые металлокерамические фильтры; 7 – ловушка; 8 – устройство для выгрузки тетрафторида урана; 9 – реактор; 10 – баллоны с гексафторидом урана; 11 – испарители.

Процесс позволяет получать продукт высокого качества с весьма малым содержанием примесей (0,002 %) и высоким насыпным весом. Содержание  $UF_6$  в отходящих газах ничтожно мало (0,0002 %), что свидетельствует о высокой полноте протекания реакции восстановления.

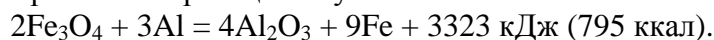
Вибраторы, установленные в реакторе, препятствуют накоплению порошка  $UF_4$  на стенках аппарата. Весь  $UF_4$  собирается в нижней части, откуда его непрерывно выгружают с помощью шнека. В некоторых случаях целесообразно осуществлять процесс в вакууме, что также возможно в аппаратах данного типа.

## 14.8. Получение металлического урана

Металлический уран получают из тетрафторида урана методом металлотермии.

Металлотермия – восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными, при повышенных температурах.

Впервые металлотермические реакции изучал и описал Н.Н. Бекетов в 1865 году:



Смесь порошкообразных окиси железа и алюминия – так называемый термит применяют, в частности, для сварки рельсов. Тщательно перемешанная смесь поджигается запалом в одной точке, и почти мгновенно начинается ослепительно-яркий процесс с развиваемой температурой свыше  $3500^{\circ}C$ , идущий по цепной химической реакции.

Следовательно, для успешного осуществления металлотермического восстановления важное значение имеет наличие в каждой точке шихты реагирующих веществ в стехиометрических соотношениях, что можно обеспечить сочетанием тщательного перемешивания компонентов шихты и тонкой дисперсности исходных материалов.

Реакция инициируется возбуждением с помощью электрозапала, химического запала (смесь магния с селитрой) или нагревом аппарата с его содержимым в печи. Реакция протекает быстро и практически адиабатически.

Основные закономерности металлотермии определяются соотношением изобарно-изотерических потенциалов (энергии Гиббса,  $\Delta G$ ) образования соответствующих соединений (окислов, фторидов и др.) восстанавливаемого металла и металла – восстановителя. Изменения  $\Delta G$  реакций образования окислов в зависимости от температуры показаны на рис.14.16.

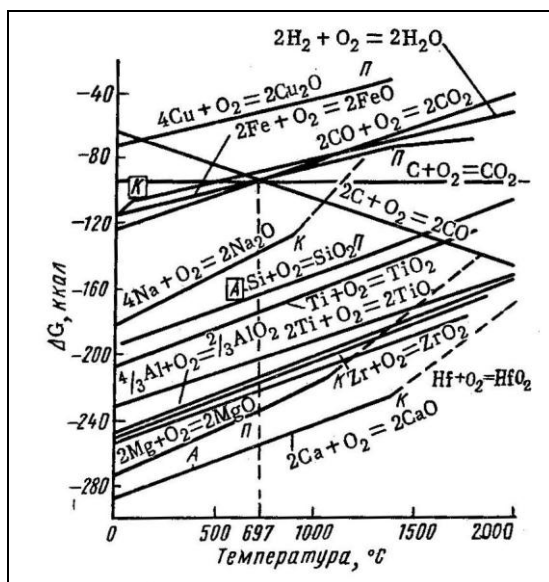
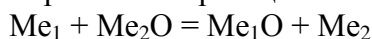
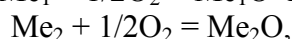
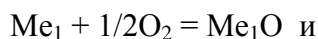


Рис.14.16. Зависимость изменения  $\Delta G$  образования окислов

Изобарный потенциал металлотермической реакции



равен разности  $\Delta G$  реакций



то есть разности  $\Delta G$  этих окислов. Чем больше по абсолютной величине  $\Delta G$  окисла, т.е. чем ниже на диаграмме проходит прямая для данного металла, тем более устойчивым является данный окисел и тем сильнее восстановительная способность металла. Из рис.14.16 следует, что кальций является самым сильным из восстановителей.

Диаграмма делится на две части линией образования окиси углерода,  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ . Выше этой области находится область карботермии (т.е. область, в которой соответствующие металлы по термодинамическим параметрам процесса могут восстанавливаться углеродом), а ниже – область металлотермии, в которой углерод не может быть использован как восстановитель и где располагаются кривые  $\Delta G$  для большинства лёгких и редких металлов.

В зависимости от рода применяемого восстановителя различают алюмотермию, силикотермию (кремний обычно применяется в виде ферросилиция), магниетермию и кальциетермию.

Выбор восстановителя определяется не только термодинамическими, но и технологическими и экономическими условиями. Если нужно получить чистый металл, то необходимо, чтобы восстановитель не образовывал с ним сплавов и соединений, а избыток восстановителя и побочный продукт (шлак) легко отделялись от восстанавливаемого металла. Необходимо также, чтобы стоимость полученного металла оправдывала расходы на восстановитель.

При восстановлении химически активных металлов реакторы заполняют инертными газами. Иногда при восстановлении тугоплавких металлов с целью получения компактного слитка в шихту вводят специальные добавки, образующие с восстанавливаемым металлом сплавы с пониженной температурой плавления. Например, при восстановлении фторида тория кальцием в шихту добавляют хлорид цинка для образования сравнительно легкоплавкого сплава Th – Zn. Из полученного сплава цинк отгоняют в вакууме при  $1100^\circ\text{C}$ . при восстановлении  $\text{YF}_3$  кальцием в шихту вводят Mg для образования иттрий – магниевого сплава и затем в вакууме отгоняют из него магний.

Изменения  $\Delta G$  реакций образования окислов в зависимости от температуры показаны на рис.14.17 (а). Изменения  $\Delta G$  реакций образования фторидов в зависимости от температуры показаны на рис.14.17 (б).

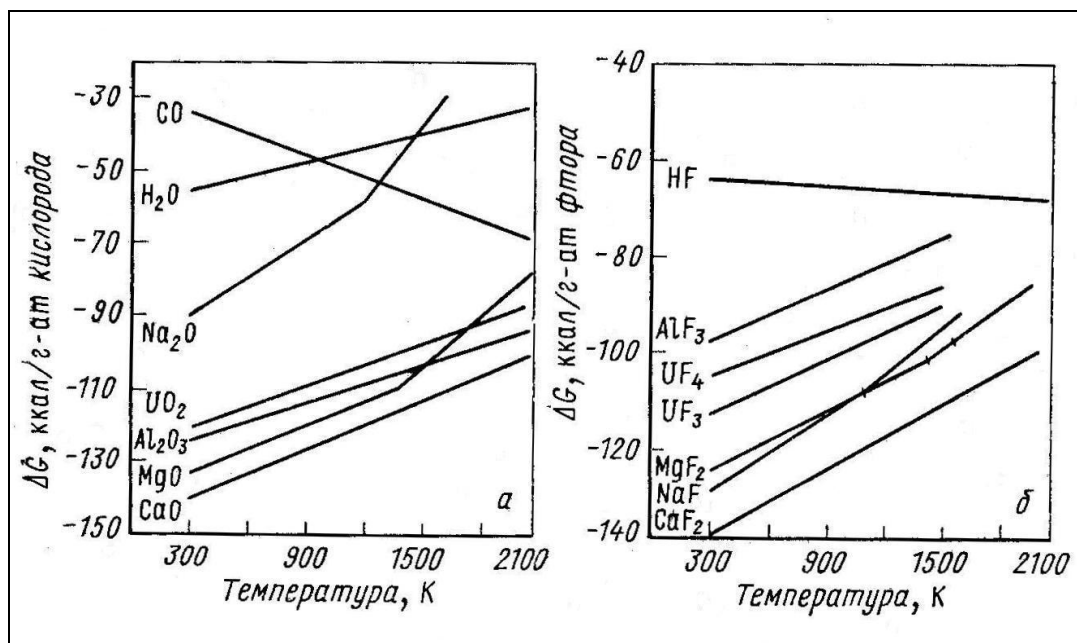


Рис.14.17. Изменения  $\Delta G$  реакций образования окислов (а) и фторидов (б) в зависимости от температуры

Из диаграммы 14.17 (а) образования окислов следует, что для восстановления урана из его окислов возможно применение Ca, Mg, Al, но не  $H_2$  или Na. Однако алюминий с ураном образует сплавы, что исключает его использование. В принципе при очень высоких температурах можно применять углерод, но он образует с ураном карбиды.

Диаграмма для фторидов (рис.14.17 (б)) показывает, что восстановление тетрафторида урана возможно с использованием Ca, Mg и Na. Но натрий очень опасен в обращении, кроме того, его температура кипения ( $880^{\circ}C$ ) намного ниже температуры кипения урана ( $1130^{\circ}C$ ), что создаёт дополнительные трудности при практическом осуществлении процесса.

Следовательно, с учётом физико-химических свойств соединений в качестве исходных продуктов выбирают окислы или фториды урана, а в качестве восстановителей – кальций или магний.

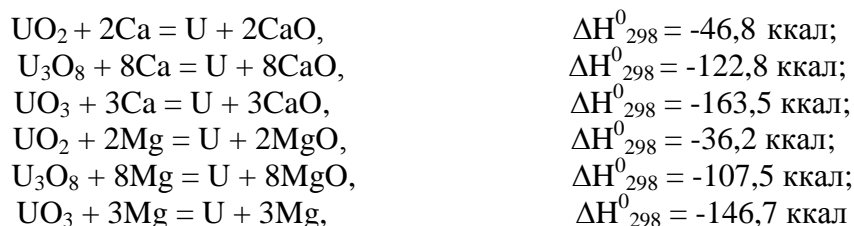
Следует также добавить, что кальций и магний нерастворимы в уране, их окислы и фториды – термически очень стойкие вещества, вследствие чего их можно использовать как огнеупорные материалы для аппаратов восстановительной плавки.

Таким образом, всё промышленное производство металлического урана металлотермией можно разделить на два способа:

1. Восстановление окислов урана кальцием или магнием. В этом случае выделяющегося тепла достаточно только для расплавления одного урана. Шлак остаётся в твёрдом состоянии. В этих условиях уран получают в виде порошка. Чтобы отделить шлак от урана, его приходится удалять растворением в слабой кислоте.

2. Восстановление тетрафторида урана магнием или кальцием. При этом выделяющегося тепла хватает, чтобы расплавить и металл, и шлак. Полученные две жидкие фазы достаточно хорошо отделяются друг от друга, что позволяет после охлаждения и затвердевания урана получить его в виде компактного слитка.

1. Восстановление различных окислов урана кальцием и магнием описывается уравнениями:



( $\Delta H^0$  реакции даны на 1 г-атом урана при  $0^0 \text{ C}$  ).

Теплоты реакций во всех случаях достаточно, чтобы перевести металлический уран в расплавленное состояние, но окислы кальция и магния остаются в твердом виде вследствие высокой температуры их плавления, что видно из данных, приведенных в таблице 14.5.

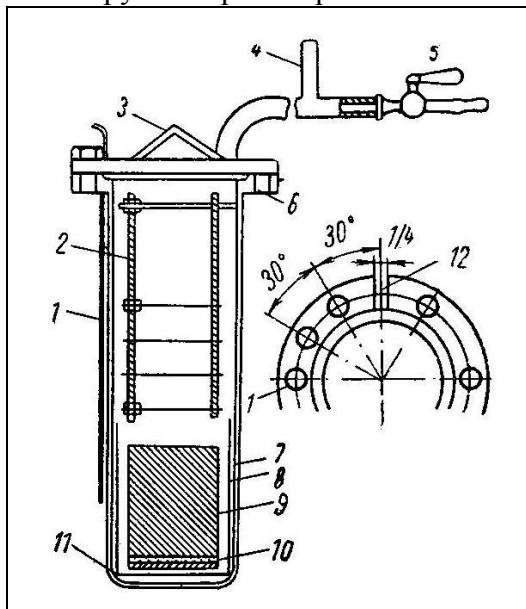
Таблица 14.5

### Температуры плавления и кипения

Элемент	Температура плавления, $^0\text{C}$		Температура кипения металла, $^0\text{C}$
	Металл	Окисел	
U	1130	2176	3800
Ca	849	2580	1487
Mg	651	2800	1107

Для снижения температуры плавления шлака в шихту пытались вводить низкоплавкие флюсы, но это увеличивало количество шлаков и тепла становилось опять-таки недостаточно для их расплавления. Наилучший исходный материал из всех окислов урана -  $\text{UO}_2$ , так как при ее использовании шлаков получается меньше, и уран хорошо выплавляется в виде мелкой дроби.

Восстановление  $\text{UO}_2$  кальцием осуществляется в молибденовом тигле, футерованном окисью кальция. Схема аппарата с загрузкой брикетированной шихты показана на рис. 14.18.



**Рис.14.18. Реактор для восстановительной плавки брикетированной шихты:**

1- термопара; 2 – стержни из нержавеющей стали; 3 – ручка для подъема фланца; 4 – штуцер для стравливания давления в реакторе; 5 – клапан для выпуска газов; 6 – асбестофитровая прокладка; 7 – стенка реактора; 8 – тонкостенный тигель; 9 – брикет; 10 – кальций; 11 – окись кальция; 12 – гнездо для термопары.

Футеровка производится следующим образом. В тигель вставляют шаблон, в зазор набивают окись кальция, уплотняют вибратором, сушат при  $60-80^0 \text{ C}$ , прокаливают при  $900-1000^0 \text{ C}$ . Такой тигель вставляют в цилиндрический сосуд из жароупорной стали. Двуокись урана тщательно смешивают измельченным металлическим кальцием (16-20 меш) или стружкой (1-2 мм) в шаровой мельнице. Кальций берут в 30%-ном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Шихту загружают, из сосуда откачивают воздух и заполняют его аргоном. Затем нагревают, сначала (при  $800^0 \text{ C}$ ) реакция протекает спокойно, затем очень бурно по всей шихте. Максимальная температура достигает  $1600^0 \text{ C}$ . Множество мелких капель металлического урана вкраплено в шлак.

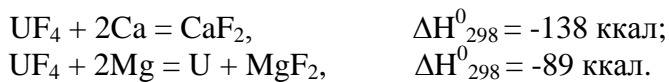
Содержимое тигля выдерживают 2 часа при 1200-1250<sup>0</sup> С и затем охлаждают. Плав измельчают и выщелачивают слабым раствором уксусной кислоты при комнатной температуре.

В результате классификации на столах получают продукты: порошок металлического урана, шлак (окислы урана + мельчайшие частицы U), направляемый в оборот; сливной раствор ацетата кальция.

Металлическую дробь урана промывают спиртом и эфиром и затем сушат в вакууме.

2. В промышленности наибольшее распространение получил метод получения металлического урана из тетрафторида урана.

Металлотермическое восстановление урана из UF<sub>4</sub> описывается следующими уравнениями:



Изменение энергии Гиббса реакции

$$\begin{aligned} \text{UF}_4 + 2\text{Ca} &= 2\text{CaF}_2 + \text{U} \text{ при } 1500 \text{ К} \\ \Delta G_{1500}^0 &= 2\Delta G_{\text{CaF}_2}^0 - \Delta G_{\text{UF}_4}^0 = -114000 \text{ ккал/г-моль}. \end{aligned}$$

Соответственно для реакции с магнием получим  $\Delta G_{1500}^0 = -67000$  ккал/г-моль.

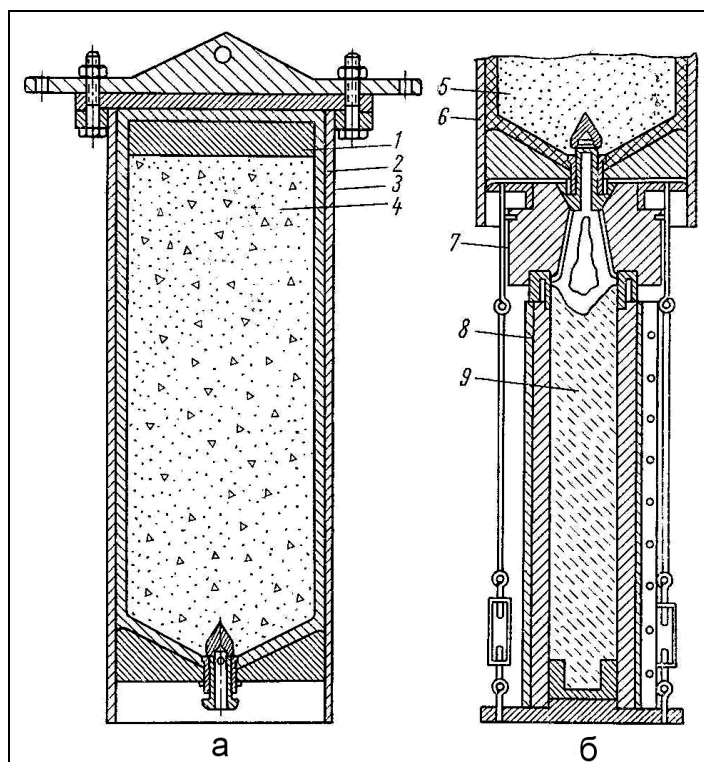
Зная  $\Delta G_{\text{T}}^0$ , можно рассчитать константы равновесия обеих реакций  $\Delta G_{1500}^0 = -RT \ln K$ . Для реакции с кальцием  $K = \exp(-\Delta G_{1500}^0/RT) = 6 \cdot 10^{15}$ . Как видно, значение константы настолько велико, что можно говорить о практической необратимости реакции восстановления тетрафторида урана металлическим кальцием.

Для реакции с магнием  $K = 6 \cdot 10^9$ , т.е. также очень велика.

Приведем некоторые практические данные по кальциетермическому восстановлению тетрафторида урана на примере предприятий Франции и Бельгии. Процесс осуществляют в реакторах-тиглях из нержавеющей стали, футерованных природным флюоритом с добавкой наиболее чистых образцов оборотного шлака CaF<sub>2</sub>. Форму внутренней поверхности такого тигля после футеровки тщательно проверяют по шаблону, после чего проводят сушку (500<sup>0</sup> С) и спекание материала (850<sup>0</sup> С) тигля. Размер тиглей зависит от масштаба производства. Например, на некоторых предприятиях применяют тигли высотой 1500 мм и диаметром 300 мм. В готовый тигель загружают тщательно перемешанную смесь UF<sub>4</sub> и тонкой стружки металлического кальция, взятого с 20%-ным избытком. Собранный таким образом реактор помещают в печь, внутреннее пространство которой затем вакуумируют и заполняют аргоном. После предварительного нагревания тигля до 200<sup>0</sup> С смесь поджигают электрозапалом или магниевой лентой. Реакция восстановления протекает спокойно и длится 1 мин. При этом виден ослепительный блеск и иногда наблюдается небольшие выбросы шлака. Температура расплавленной массы достигает 1500-1600<sup>0</sup> С. Слой шлака предохраняет металл от окисления и влияния воздуха. Охлаждение проводят в атмосфере аргона, после чего шлак и металл извлекают из тигля. Слиток урана промывают спиртом или ацетоном.

Плотность металла обычно составляет 18,7-18,9 г/см<sup>3</sup>. Прямой выход урана в слиток достигает 98-99% и тем выше, чем больше порция исходных веществ, взятых для плавки. По окончании плавки шлак образует два слоя: верхний – темно-зеленого цвета, содержащий со-тые доли процента урана, и нижний – черного цвета, в котором содержится до 10% урана.

Для магниетермического восстановления применяют закрытые реакторы, выдерживающие значительные давления. На рис. 14.19 представлена сборная конструкция такого реактора.



**Рис.14.19. Схема реактора для восстановления (а) и металлоприёмника (б):**

1 – графитовый диск; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – стенка реактора; 4 – шихта ( $UF_4 + Mg$ ); 5 – шлак; 6 – нижняя часть реактора; 7 – наставка изложницы; 8 – изложница; 9 – слиток урана

Дно реактора имеет клапан для выпуска расплавленного металла. Клапан плотно пригнан к выпускному конусу в верхней графитовой крышке приёмника; при установке крышки приёмник оказывает давление, достаточное для поднятия клапана, что позволяет сливать металл. Реактор имеет фланец, к которому болтами крепится крышка. Все части реактора изготовлены из стали. В таком реакторе проводят до 150 плавок. В качестве футеровочного материала используют электроплавленный доломит или фторид магния.

Шихта, состоящая из  $UF_4 + Mg$ , готовится в смесителе. Избыток магния составляет 4 – 7% при масштабах плавки до 200 кг, считая уран. При больших плавках (1,5-2,0т) избыток магния не превышает 1%, а выход урана достигает 97%. Снижение избытка магния позволяет уменьшить давление паров его в реакторе.

Из смесителя шихта загрузочной машиной по вибрирующей трубе подаётся в реактор. При загрузке реактора шихта уплотняется и одновременно подпрессовывается концентрическими кольцами. Для плавки готовят также и брикетированную шихту. Брикеты прессуются под давлением  $700 \text{ кг/см}^2$ . Плотность брикета  $3 \text{ г/см}^3$ . Это позволяет увеличить насыпной вес шихты с 1,3 до  $2,3 \text{ г/см}^3$ .

После загрузки шихту покрывают слоем окиси кальция или фторида магния для предохранения крышки реактора от воздействия продуктов плавки. Реактор закрывают крышкой и устанавливают в электропечь сопротивления. Для компенсации тепловых потерь предусмотрен более сильный подогрев в верхней части печи. Средняя продолжительность обогрева реактора до начала реакции составляет около 4 ч; начало реакции отмечается по прибору, регулирующему температуру.

По окончании восстановления реактор выдерживают в печи 10-20 мин для лучшего разделения продуктов плавки. Затем его извлекают из печи и охлаждают на воздухе до  $480-540^\circ$ , после чего нижнюю часть охлаждают холодной водой при помощи брызгала. Чтобы охладить реактор производительностью 180-200 кг требуется 5-8 ч.

После охлаждения реактора производят разгрузку продуктов плавки. Извлечённые из реактора металл и шлак разделяют, а сам реактор футеруют, сушат и направляют снова в

плавильное отделение. Шлак и футеровку вновь используют в качестве футеровочного материала. Черновой слиток очищают от шлаковой корки пневматическим молотком и специальным инструментом.

### Дополнения



**Рис.14.20. Современная центрифуга для разделения изотопов  $U^{235}$  и  $U^{238}$ .**  
Скорость вращения 1500 – 2000 об/с; срок службы – 30 лет; материал - алюминиевый сплав В96Ц

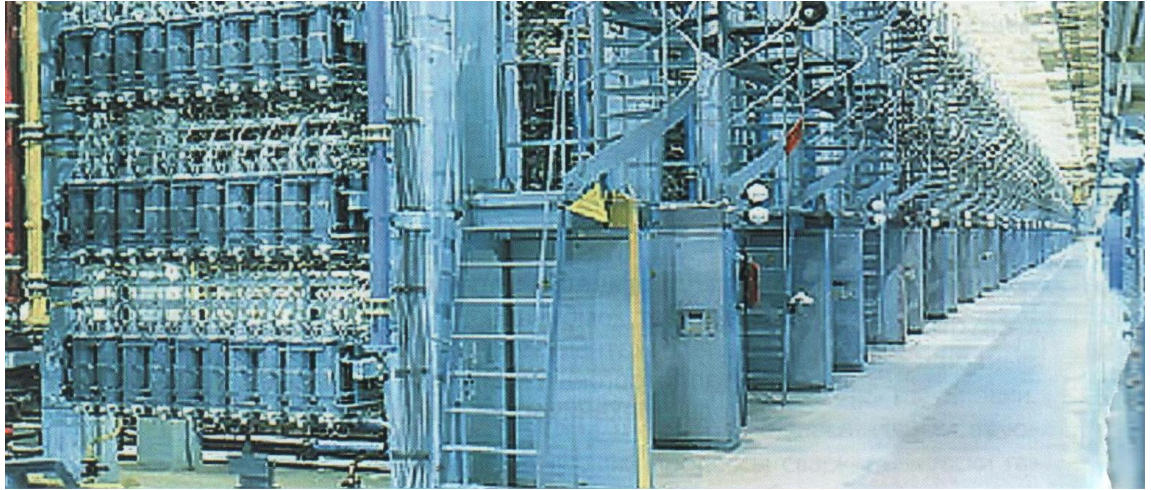


Рис.14.21. Цех по разделению изотопов  $U^{235}$  и  $U^{238}$  с использованием центрифуг

## 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.: Metallurgia, 1975.
3. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: ашиностроение, 1969.
4. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978.
5. Петухов О.Ф., Хасанов А.С. Metallurgia радиоактивных металлов. – Ташкент.: Muharrir, 2011.
6. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И. и Иванов Д.И. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья. – М.: Атомиздат, 1979.
7. Несмеянова Г.М., Викулов А.И. О механизме окисления железа (+2) пиролюзитом 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 гетит-пиролюзитовых руд // Горный журнал. – 2003. - №8. –С.65-66.
11. Десига 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., Санакулов К., Хасанов А.С., Мустакимов О.М. Окислительно- восстановительные процессы в металлургии. – Ташкент.: Истиклол нури. – 2013.
13. Санакулов К.С., Скрипко С.В., Петухов О.Ф., Орехов В.В., Гайбуллаев Г.С. и др. Способ подземного выщелачивания урана. – Патент РУз IAP 04442 от 20.11.2009.
14. Скрипко С.В., Петухов О.Ф., Истомин В.П. и Орехов В.В. Опытные работы по подземному выщелачиванию урана с применением гипохлорита натрия в качестве окислителя // Горный вестник Узбекистана. – 2010. - №1. – С.37-40.
15. Лунёв Л.И. Шахтные системы разработки месторождений урана подземным выщелачиванием. – М.: Энергоиздат, 1982.
16. Salter J.D., Wyatt N.P. Sorting in minerals industry: past, present and future // Minerals Engineering. 1991. Vol. 4, № 7-11. P. 779 -796.
17. Смирнов И.П., Смирнов К.М. Выщелачивание урановых и комплексных руд // Цветные металлы. – 2003. - №4. – С.27-34.
18. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. – Л.: Химия, 1975.
19. Каримов Х.К., Бобонов Н.С., Толстов Е.А. Учкудукский тип урановых месторождений Республики Узбекистан. – Ташкент: Фан, 1996.
20. Мальгин О.Н. Анализ опыта разработки осадочных месторождений учкудукского типа // Горный вестник Узбекистана. – 1997. - №1.- С.34-40.
21. Новиков Ю.П. Ионообменная технология урана на истоке деятельности ГМЗ-1 НГМК // Горный вестник Узбекистана. – 2007. - №2.- С.89-92.
22. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgia, 1975.
23. 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).

24. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. - Ташкент: Фан, 2005.
25. Санакулов К., Мустакимов О.М., Ослоповский С.А., Володин А.И., Ткаченко Е.А., Петухов О.Ф. и др. Радиальный сгуститель. - Патент Республики Узбекистан № IAP 04611 от 23.02. 2010.
25. Санакулов К., Хосилов Н.Д., Петухов О.Ф., Орехов В.В. и др. Способ извлечения урана. - Патент Республики Узбекистан № IAP 04651, от 20.11. 2009.
26. Санакулов К., Сытенков В.Н., Шеметов П.А. Кучное выщелачивание золота из многоярусных штабелей. – Ташкент: ФАН, 2011.
27. Толстов Е.А., Толстов Д.Е. Физико – химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в Кызылкумском регионе. – М.: Геоинформцентр, 2002.
28. Комплексные соединения урана. Под редакцией Черняева И.И. – М.: Наука, 1964.
29. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.М. и Федорченко В.А. Уран и его сплавы. – М.: Атомиздат, 1971.
30. Мамилов В.А., Петров Р.П. и др. Добыча урана методом подземного выщелачивания. – М.: Атомиздат, 1980.
31. Алимарин И.П., Бабко А.К. и др. Аналитическая химия урана. – М.: Издательство АН, 1962.
33. Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии. – М.: Атомиздат, 1967.
34. Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. – М.: Атомиздат, 1973.
35. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. – М.: Госиздательство технико-теоретической литературы, 1952.
36. Лисовский Г.Д., Лобанов Д.П. и др. Кучное и подземное выщелачивание металлов. – М.: Недра, 1982.
37. Справочник по геотехнологии урана. Под редакцией Д.И. Скороварова. – М.: Энергоатомиздат. 1997.
38. Аренс В.Ж.. Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых. – М.: "Недра", 1975.
39. Бахуров В. Г. и др. Подземное выщелачивание урановых руд. – М.: Атомиздат, 1968.
40. Бахуров В.Г., Руднева И.К. Химическая добыча полезных ископаемых (основы процесса, характеристика месторождений, исследования и изыскания, промышленный опыт). - М.: Недра, 1972.
41. Белецкий В.И. и др. Об изменении фильтрационных свойств пород при подземном выщелачивании урана раствором серной кислоты // Атомная энергия. - 1971. - Т.31. - №5.
42. Бочеввер Ф.М. и др. Основы гидрогеологических расчетов. - М.: Недра, 1969.
43. Боревский Б.Б. и др. "Методика определения параметров водоносных горизонтов по данным откачек. - М.: Недра, 1973.
44. Белицкий А.С, Дубровский В.В. Проектирование разведочно- эксплуатационных скважин для водоснабжения. М.: Недра, 1974.
45. Гаврилко В.М., Алексеев В.С. Фильтры буровых скважин. - М.: Недра, 1976.
46. Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород. Под редакцией Веригина Н.Н. - М.: Недра, 1977,
47. Лозанский В.Р. Неметаллические трубы. Справочник. – М.: Недра, 1979.
48. Оноприенко М.Г. Бурение и оборудование гидрогеологических скважин. - М.: Недра, 1978.
49. Чарный И.А. Основы подземной гидравлики. - М.: Гостоптехиздат, 1965.
50. Кузнецов В.И. Уран: четыре этапа познания // Химия и жизнь. – 1974. - №1.- С. 9-14.
51. Юнг Р. Ярче тысячи солнц. – М.: Госатомиздат, 1961.
52. Гровс Л. Теперь об этом можно рассказать. - М.: Госатомиздат, 1964.
53. Михайлов В.Н., Петросьянц А.М., Горобец Б.В., Кротков В.В., Негин Е.А.,

Цырков Г.А. Создание первой советской ядерной бомбы. – М.: Энергоатомиздат, 1995.

54. Шаталов В.В., Садыков Р.Х. и др. Ядерная энергетика: тенденции в потребностях и поставках урана // Атомная техника за рубежом.- 1997.- №10.- С.13-18.

55. Ренейский А. Ядерная энергетика: состояние и перспективы // Бюллетень по атомной энергии, ЦНИИ правления, экономики и информации. – 2003.- №6.- С.37-42.

56. Мещеряков В., Кошелев Ф., Данейкин Ю. Сравнение относительной опасности ядерного и угольного топливных циклов // Бюллетень по атомной энергии.- 2003.-№7.-С.51-54.

57. Путивцев В. Урановый рынок вышел из застоя // Металлы Евразии. – 2010. - №4. – С. 64-66.

58. Адно Ю. Вращение на сверхскоростях // Металлы Евразии. – 2013. - №4. – С. 52-54.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава I. Физические, химические и физико-химические свойства урана и его важнейших соединений</b> .....	19
1.1. Изотопы урана.....	19
1.2. Уран в Периодической системе элементов.....	21
1.3. Металлический уран.....	22
1.4. Окислы урана.....	25
1.5. Уранаты.....	30
1.6. Фтористые соединения урана.....	30
1.7. Химия водных растворов урана.....	32
1.7.1. Валентные состояния урана.....	32
1.7.2. Комплексообразование и гидролиз.....	33
1.8. Основные соли уранила.....	36
1.8.1. Сульфат уранила.....	36
1.8.2. Нитрат уранила.....	39
1.8.3. Карбонат уранила.....	40
1.8.4. Фторид уранила.....	43
1.8.5. Оксалат уранила.....	44
1.9. Сульфат урана (IV).....	45
<b>Глава II. Урановые руды, минералы и месторождения</b> .....	48
2.1. Распространённость урана.....	48
2.2. Геохимия урана и генетическая классификация месторождений.....	49
2.3. Основные минералы урана.....	53
2.4. Промышленные месторождения урана в различных странах.....	55
2.5. Месторождения урана в Республике Узбекистан.....	57
2.6. Технологическая характеристика уранового сырья.....	61
2.7. Классификация месторождений урана, разрабатываемых методом подземного выщелачивания.....	62
2.7.1. Технологический тип урановых месторождений с естественной поровой проницаемостью рудных залежей в песках и углистых песках.....	62
2.7.1.1 Месторождения с выдержанными простыми пластообразными рудными залежами.....	62
2.7.1.2. Месторождения с выдержанными тектонически осложнёнными пластообразными рудными залежами.....	66
2.7.1.3. Месторождения с разобшёнными небольшими пластообразными и линзообразными рудными залежами.....	67
2.7.2. Технологический тип урановых месторождений с порово – трещинной проницаемостью рудных залежей в песчаниках, углистых песчаниках и алевролитах.....	67
2.7.3. Технологический тип урановых месторождений с трещинной проницаемостью рудных тел и кристаллических пород в пределах коры выветривания.....	68
2.7.4. Технологическая группа урановых месторождений с пластообразными и штокверковыми рудными телами, практически непроницаемыми для технологических растворов, но сохраняющих проницаемость, создаваемую искусственно.....	69
2.8. Уникальное месторождение урана.....	70
<b>ГЛАВА III. Механическая обработка урановых руд</b> .....	73
3.1. Дробление.....	73
3.2. Грохочение.....	81

3.3. Схемы дробления.....	84
3.4. Измельчение урановых руд.....	85
3.5. Классификация.....	89
3.6. Схемы измельчения .....	92
<b>ГЛАВА IV. Обогащение урановых руд .....</b>	<b>96</b>
4.1. Радиометрическое обогащение.....	96
4.2. Гравитационное обогащение.....	103
4.2.1. Общие положения.....	103
4.2.2. Промывка руд .....	105
4.2.3. Отсадка .....	107
4.2.4. Обогащение на концентрационных столах.....	111
4.2.5. Обогащение на винтовых сепараторах.....	113
4.2.6. Обогащение в тяжёлых суспензиях (средах).....	115
4.2.7. Обогащение в центробежных концентраторах.....	117
4.2.8. Комбинированные схемы гравитационного обогащения .....	119
4.3. Флотация.....	120
<b>ГЛАВА V. Теоретические основы выщелачивания урановых руд.....</b>	<b>129</b>
5.1. Общие положения.....	129
5.2. Термодинамика выщелачивания урана.....	131
5.2.1. Связь между расходом реагента и константой равновесия.....	131
5.2.2. Экспериментальное определение константы равновесия.....	131
5.2.3. Методы расчёта константы равновесия.....	132
5.2.4. Конкретные примеры по термодинамике процессов выщелачивания.....	134
5.2.5. Диаграммы Eh – рН полей устойчивости соединений урана.....	137
5.3. Кинетика выщелачивания урана .....	139
5.4. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании урана	142
5.4.1. Использование кислорода и кислорода воздуха в качестве окислителя.....	142
5.4.2. Использование $MnO_2$ (пиролюзита) и ионов трехвалентного железа ( $Fe^{+3}$ ) в качестве окислителя.....	145
5.4.3. Использование хлората натрия в качестве окислителя.....	151
5.4.4. Использование азотной кислоты в качестве окислителя.....	152
5.4.5. Использование гипохлорита натрия в качестве окислителя.....	153
5.4.6. Использование перекиси водорода в качестве окислителя.....	153
5.4.7. Выщелачивание двуокиси урана в присутствие катализаторов окисления...	155
5.5. Взаимодействие растворителей с компонентами руд и вмещающих пород....	156
5.6. Конкретные примеры исследований выщелачивания урана и сопутствующих ценных металлов из руд.....	157
<b>ГЛАВА VI. Агитационное выщелачивание урановых руд.....</b>	<b>167</b>
6.1. Сернокислотное выщелачивание высококремнистых руд.....	167
6.2. Сернокислотное выщелачивание карнотитовых руд.....	173
6.3. Сернокислотное выщелачивание урансодержащих фосфоритов.....	176
6.4. Сернокислотное выщелачивание урановых руд под давлением.....	179
6.5. Карбонатное выщелачивание урановых руд.....	179
6.6. Комбинированное выщелачивание урановых руд.....	183
6.7. Аппаратурное оформление процессов агитационного выщелачивания....	185
<b>ГЛАВА VII. Процессы отстаивания, фильтрования и промывки.....</b>	<b>195</b>
7.1. Фильтрование пульп.....	195
7.2. Отстаивание.....	198
7.3. Декантационная промывка осадков.....	205
<b>ГЛАВА VIII. Кучное выщелачивание урана .....</b>	<b>209</b>
8.1. Общие положения.....	209
8.2. Лабораторные исследования по кучному выщелачиванию урана.....	211

8.3. Подготовка площадок для кучного выщелачивания.....	219
8.4. Рудоподготовка и отсыпка куч.....	220
8.5. Режимы кучного выщелачивания.....	223
8.6. Примеры промышленного применения кучного выщелачивания урана.....	226
<b>ГЛАВА IX. Подземное выщелачивание урана</b> .....	230
9.1. Общие положения.....	230
9.2. Исследования по подземному выщелачиванию урана.....	231
9.2.1. Литологические свойства и литолого-фильтрационная неоднородность пород продуктивных горизонтов.....	231
9.2.2. Опыты по фильтрационному выщелачиванию (моделирование процесса ПВ на керновом материале).....	233
9.2.3. Определение плотности и объёмной массы пород.....	236
9.2.4. Определение пористости пород.....	237
9.3. Основные термины и понятия.....	239
9.3.1. Геологические понятия и термины.....	240
9.3.2. Гидрогеологические понятия и термины и формулы расчета гидрогеологических параметров.....	241
9.3.3. Геофизические понятия и термины.....	244
9.3.4. Понятия и термины, относящиеся к эксплуатационным работам .....	245
9.3.5. Понятия и термины, относящиеся к буровым работам.....	249
9.4. Основные виды и методы работ добычного комплекса .....	250
9.4.1. Геологические работы.....	250
9.4.2. Гидрогеологические работы.....	253
9.4.3. Геофизические работы.....	258
9.4.4. Буровые работы.....	261
9.4.5. Обустройство скважин.....	262
9.4.6. Ремонтно-восстановительные работы в скважинах.....	267
9.4.7. Оборудование и средства подъёма растворов.....	267
9.4.8. Работы с растворами.....	271
9.5. Эксплуатационные работы.....	271
9.6. Окисление рудовмещающих горизонтов газообразными окислителями.....	277
9.7. Охрана недр и окружающей среды .....	280
<b>ГЛАВА X. Переработка урановых растворов осадительными методами</b> .....	284
10.1. Общая характеристика осадительных методов.....	284
10.2. Осаждение урана из содовых растворов.....	285
10.3. Осаждение урана из регенератов (десорбатов).....	288
10.4. Осаждение урана из кислых растворов щелочами.....	290
10.5. Осаждение урана из кислых растворов в виде фосфатных соединений .....	291
<b>ГЛАВА XI. Сорбционное извлечение урана</b> .....	293
11.1. Основные понятия и сведения об ионообменных процессах.....	293
11.2. Научная классификация ионитов и требования, предъявляемые к ним .....	295
11.3. Иониты, применяемые в гидрометаллургии урана.....	296
11.4. Физико – химические показатели ионитов.....	297
11.5. Сорбция урана из сернокислых растворов.....	298
11.6. Сорбция урана из карбонатных и рН - ных растворов.....	303
11.7. Сорбционное выщелачивание урана.....	306
11.8. Десорбция урана.....	308
11.9. Аппаратурное оформление процессов сорбции урана из пульп.....	309
11.10. Аппаратурное оформление процессов сорбции урана из растворов.....	313
<b>ГЛАВА XII. Экстракция урана из растворов</b> .....	322
12.1. Основные понятия и сведения об экстракционных процессах.....	322

12.2. Термодинамика экстракции.....	324
12.3. Требования к экстрагентам и разбавителям.....	326
12.4. Классификация экстрагентов.....	327
12.5. Экстракция урана нейтральными органическими растворителями.....	328
12.6. Экстракция урана основными (анионообменными) органическими раство- рителями.....	332
12.7. Экстракция урана катионообменными органическими растворителями.....	336
12.8. Синергетический эффект при экстракции урана.....	339
12.9. Проблемы эмульгируемости растворов при экстракции урана и их решение	340
12.10. Реэкстракция урана .....	341
12.11. Аппаратурное оформление процессов экстракции.....	342
12.12. Использование экстракции на урановых заводах.....	346
12.13. Получение закиси – окиси урана.....	354
<b>ГЛАВА XIII. Комплексная переработка урансодержащих руд.....</b>	<b>356</b>
13.1. Переработка уран-молибденовых руд.....	356
13.2. Переработка уран – ванадиевых и уран - молибден - ванадиевых руд.....	357
13.3. Попутное извлечение тория, РЗЭ и Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> при переработке урансодержаще- го сырья.....	359
13.4. Попутное извлечение ниобия, тантала и циркония при переработке урансодержащих руд.....	364
13.5. Попутное извлечение рения .....	365
13.6. Переработка урансодержащих сланцев.....	369
<b>ГЛАВА XIV. Аффинаж и металлургия урана.....</b>	<b>375</b>
14.1. Общие положения.....	375
14.2. Аффинаж урана.....	375
14.3. Получение двуокиси урана .....	377
14.4. Получение тетрафторида урана.....	379
14.5. Получение гексафторида урана.....	380
14.6. Разделение изотопов урана - 235 и урана - 238 .....	382
14.7. Переработка гексафторида урана.....	385
14.8. Получение металлического урана.....	387
<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>394</b>
<b>Содержание.....</b>	<b>396</b>