

УДК 546.791.02.238:66.061

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

А.С. Козырев, Т.Г. Шикерун, А.С. Рябов, В.И. Шамин,
Н.А. Михайлова, М.Е. Романов, А.С. Буйновский*, Ю.Н. Макасеев*

ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск

E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru

*Северская государственная технологическая академия

E-mail: nmd@ssti.ru

Исследована кинетика растворения концентратов октаоксида триурана растворами азотной кислоты с концентрацией 5...9 моль/л в диапазоне температур 11...90 °С. Характерной особенностью процесса является то, что при растворении концентрата октаоксида триурана поведение примесей оксидов железа, молибдена и кремния адекватно поведению U_3O_8 и скорость процесса подчиняется уравнению сокращающейся поверхности. С целью повышения степени разделения жидкой и твердой фаз разработан способ растворения оксидов урана при 100 °С и концентрации азотной кислоты 12...16 моль/л, по которому вначале получают концентрированные растворы урана (VI) 700...800 г/л и только затем разбавляют до 400...500 г/л. Разработан способ растворения концентратов U_3O_8 с подачей азотной кислоты под слой порошка оксидов, позволяющий снизить расход HNO_3 и уменьшить объем газов, выходящих из реактора-растворителя.

Для получения гексафторида урана, используемого для обогащения, в соответствии с требованиями Международного стандарта ASTM C 787-03 необходим уран, очищенный от растворимых и нерастворимых примесей до определенных пределов. В качестве сырья для получения урана требуемой степени чистоты возможно использование концентратов, которые после термической обработки представляют собой оксиды урана и примесей (U_3O_8 , MoO_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 , CaO , MgO , Al_2O_3 и др.). Растворение (выщелачивание) U_3O_8 из концентратов целесообразно проводить азотной кислотой, поскольку в азотнокислой среде эффективно работает экстрагент трибутилфосфат, используемый для очистки U (VI) от примесей. В процессе растворения октаоксида триурана в азотной кислоте происходит окисление U (IV) до U (VI) без добавления окислителя. Азотная кислота обладает низкой коррозионной активностью по отношению к конструкционным материалам, например, к стали 12Х18Н10Т. В задачу исследований входило определение влияния температуры, концентрации азотной кислоты, времени растворения концентрата на степень извлечения из него урана и примесей (железа, молибдена, кремния), а также исследование кинетики растворения урана и примесей, расчёт константы скорости и энергии активации, выбор лимитирующей стадии процесса.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали концентрат октаоксида триурана, который представлял собой порошок тёмно-серого цвета следующего состава: U – 83,14 мас. %; ^{234}U – 53 мкг/г; примеси (% от U): Fe – 0,070, SiO_2 – 0,170, Mo – 0,031, Ca – 0,004, As ≤ 0,004, B ≤ 0,00003, F ≤ 0,0005, галогены – 0,002, Mg – 0,001, P – 0,006, K – 0,01, Na – 0,010, Th ≤ 0,003, Ti ≤ 0,001, V ≤ 0,001, Zr ≤ 0,001, W ≤ 0,001. Насыпная и пикнометрическая плотности порошка – 1,65 и 6,83 г/см³ соответственно. Размер частиц

порошка, определённый на седиментометре ВС-3, не превышал 50 мкм. Гранулометрический состав: 3 % фракции 0...10 мкм, 18 % фракции 10...20 мкм, 35 % фракции 20...30 мкм, и по 22 % фракций 30...40 мкм и 40...50 мкм.

Исследование влияния концентрации азотной кислоты (5...9 моль/л), температуры (11...90 °С) и времени на степень растворения оксидов урана и примесей проводили на лабораторной установке (рис. 1). В реактор (3) заливали азотную кислоту заданной концентрации. Перемешивание раствора проводили механической мешалкой. Температуру раствора в реакторе поддерживали термостатом (2) с точностью ±1 °С. После достижения заданной температуры в раствор кислоты вносили навеску концентрата U_3O_8 (10 г) и вели отсчёт времени.

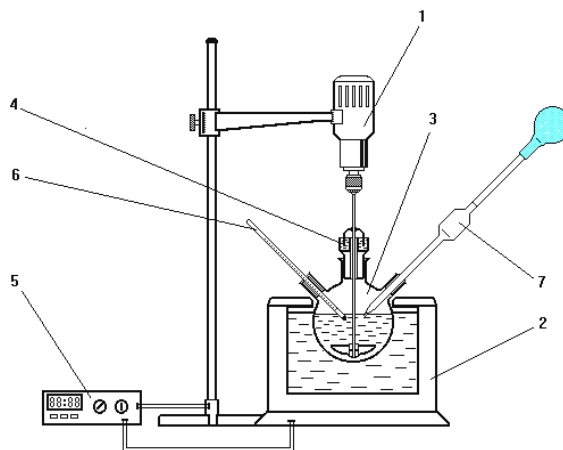


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1) электродвигатель механической мешалки; 2) электрический термостат; 3) реактор растворения; 4) гидрозатвор; 5) регулятор числа оборотов мешалки; 6) термометр; 7) пробоборборник

Массовое содержание урана и примесей в концентрате и в пробах раствора определяли по методикам аккредитованной лаборатории радиохимического завода СХК, г. Северск.

Содержание урана в пробах определяли комплексонометрическим методом, относительная погрешность определения – 3,0 %.

Содержание примесей в растворах урана определяли химико-спектральным методом [1]. Суммарная погрешность определения Mo – 40...85 % в зависимости от содержания молибдена в пробе (при различных условиях растворения), Fe – 60...80 %, Si – 80...95 %.

Степень растворения оксидов урана и примесей определяли как долю элемента, перешедшего в раствор к моменту пробоотбора по отношению к исходному количеству элемента в навеске концентрата U_3O_8 в %.

Результаты и обсуждение

Установлено, что степень растворения U_3O_8 в течение процесса изменяется немонотонно (рис. 2, 3). Например, за первые 5...10 с в раствор 5 моль/л HNO_3 переходит 70...80 % урана (VI) при температуре 90 °C, а в дальнейшем в течение 180 с степень ра-

створения достигает 98,2 %. С увеличением продолжительности процесса степень растворения U_3O_8 возрастает для всех исследованных температур. Медленно растворение происходит при 11 °C. Так, за 30 с в раствор извлекается 4,4 % урана (VI), за 180 с – 37,1 %, а за 1200 с – 96,8 %. При увеличении температуры степень растворения урана значительно возрастает при одном и том же времени реагирования. Изменение концентрации азотной кислоты с 5 до 7...9 моль/л приводит к повышению степени растворения U_3O_8 на начальной стадии процесса (за 10 с увеличилась на 5 % и 9,7 % соответственно). Но к концу процесса (через 180 с) степень растворения U_3O_8 становится одинаковой для всех исследованных концентраций – 98,2 %.

Поведение примесей при растворении концентрата октаоксида триурана азотной кислотой повторяет характер зависимости степени растворения U_3O_8 от температуры и продолжительности растворения. За два часа степень растворения оксида молибдена составила 45...50 %, оксида железа – 40...47 % и оксида кремния – 8...9 % (рис. 2–4).

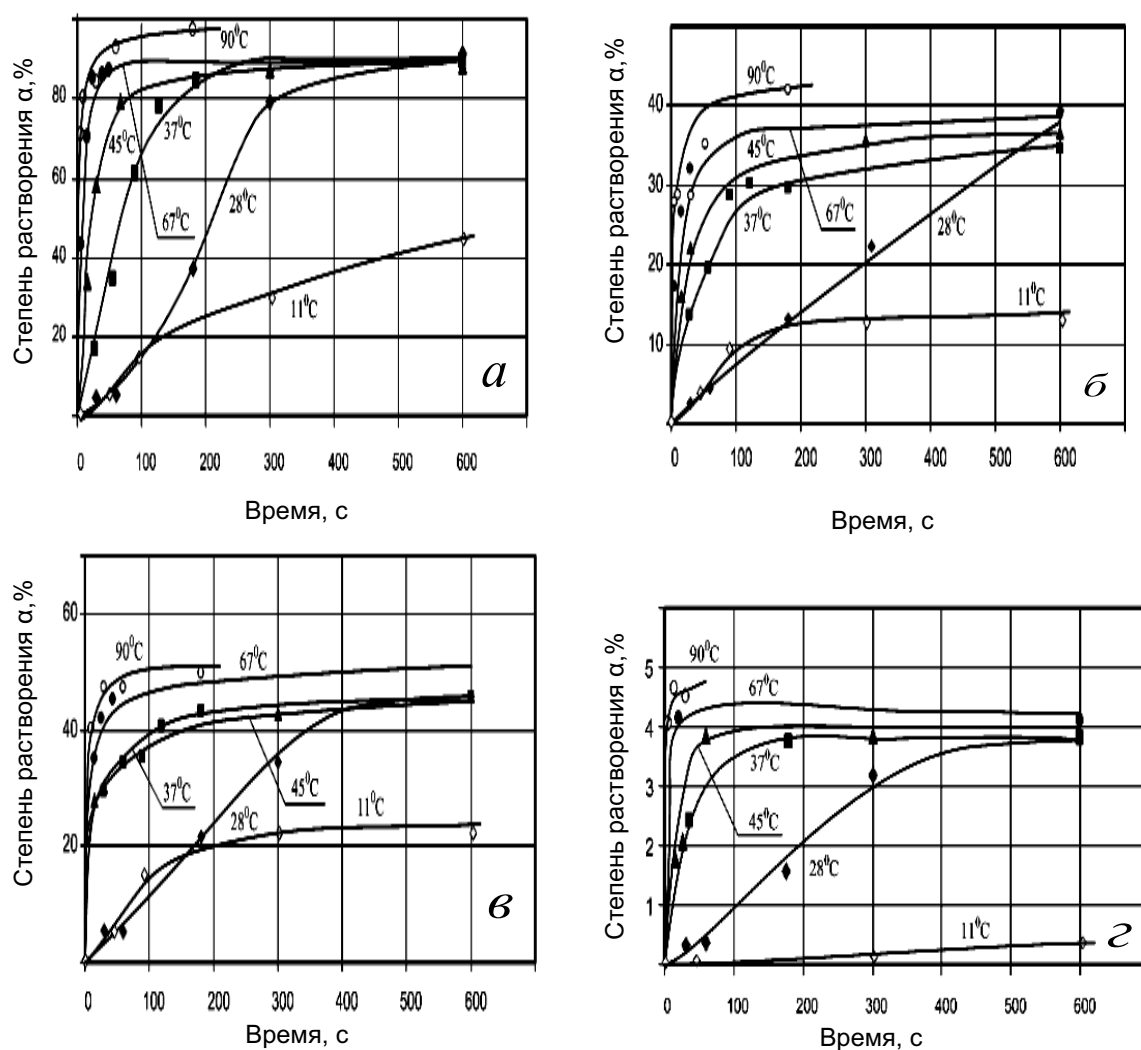


Рис. 2. Влияние температуры и времени протекания реакции в растворе 5 моль/л HNO_3 на степени растворения: а) U_3O_8 ; б) оксида железа; в) оксида молибдена; г) оксида кремния

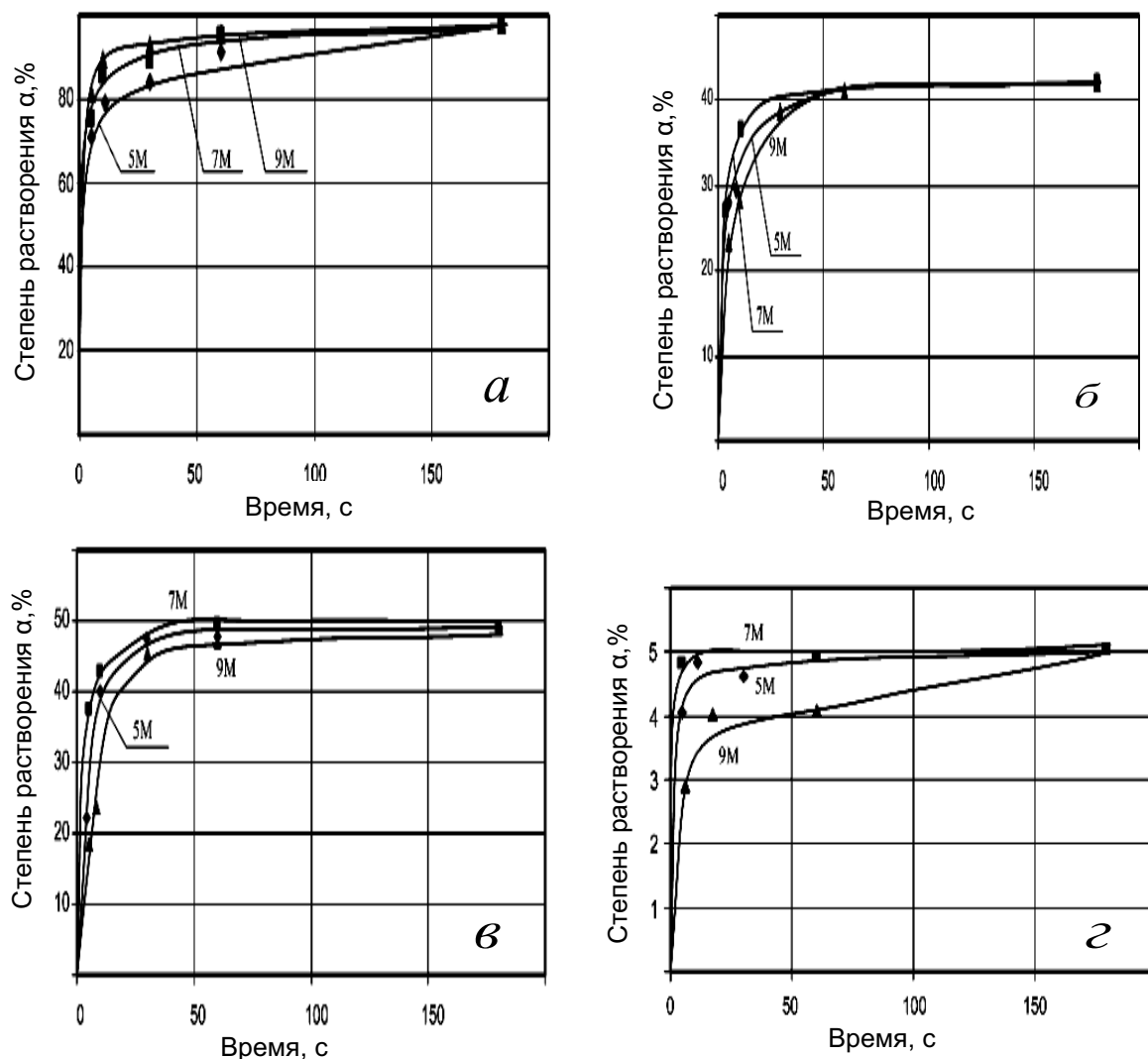


Рис. 3. Влияние концентрации HNO_3 и времени протекания реакции при 90°C на степени растворения: а) U_3O_8 ; б) оксида железа; в) оксида молибдена; г) оксида кремния

Процесс растворения концентратов урана, состоящих в основном из оксидов урана и сопутствующих примесей, относится к гетерогенному, протекающему по типу $\text{T} + \text{Ж} \rightarrow \text{T} + \text{Ж} + \text{Г}$, где Т – твердое; Ж – жидкое; Г – газообразное состояния реагирующих веществ. Твёрдым продуктом реакции следует считать нерастворившийся остаток концентрата. В раствор переходят растворимые нитраты уранила и примесей в различных ионных формах [2, 3], что в дальнейшем может затруднить экстракционную очистку урана [4–6]. Газообразными продуктами реакции являются оксиды азота NO , NO_2 .

Для описания кинетики гетерогенных процессов применяют различные уравнения, исходя из условий протекания реакций [7–10]. Для процесса, скорость которого зависит как от диффузии реагентов к поверхности реагирования, так и от скорости реакции на поверхности раздела фаз, использовали уравнение сокращающейся поверхности:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot \tau,$$

где α – степень превращения (реагирования), доли; k – константа скорости, с^{-1} ; τ – время реагирования, с.

При обработке экспериментальных данных строили зависимость степени растворения от времени в координатах $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; τ и оценивали адекватность применения выбранного уравнения по коэффициенту корреляции. Опытные данные в этих координатах хорошо линеаризуются, выбранное уравнение с достаточной достоверностью описывает изменение степени растворения концентрата от времени при различных температурах, и по нему можно определить кинетические параметры процесса. Для каждой температуры рассчитывали константу скорости реакции по тангенсу угла наклона прямой в координатах $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; τ и строили температурную зависимость константы скорости реакции в координатах $\ln k$; $1/T$. На линейном участке зависимости $\ln k = f(1/T)$ методом наименьших квадратов находили параметры $\ln k_0$ и E/R , а из них – энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 .

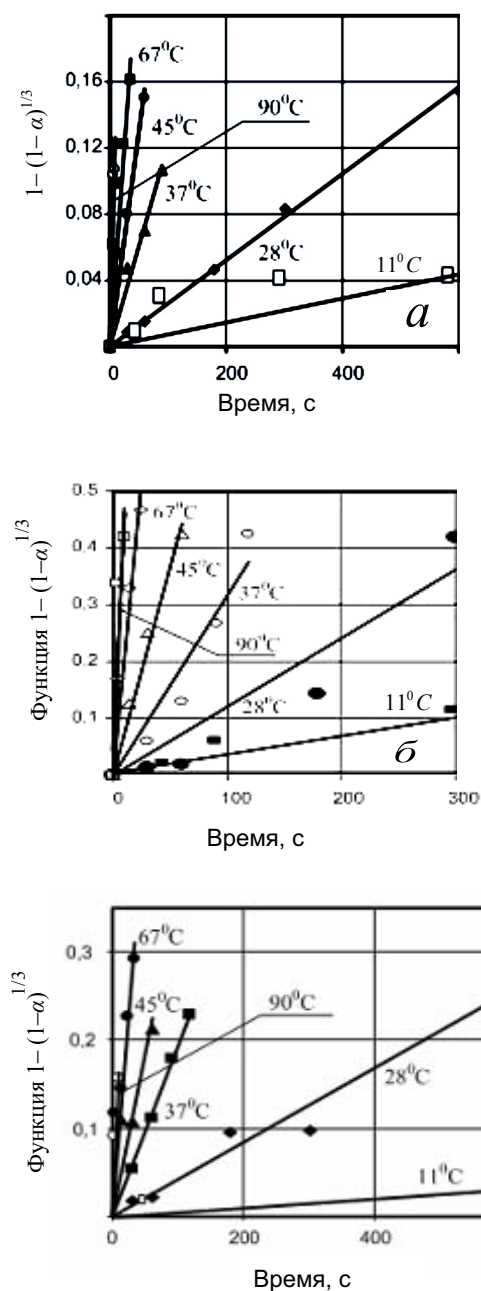


Рис. 4. Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}=k$; t для: а) U_3O_8 ; б) оксида железа; в) оксида молибдена

Результаты расчета кинетических параметров процесса растворения U_3O_8 приведены в табл. 1, 2, а на рис. 4, а, и 5, а, графически изображена их математическая обработка с использованием уравнения сокращающейся поверхности.

Анализ представленных данных показывает, что уравнение сокращающейся сферы с достаточной достоверностью описывает процесс растворения U_3O_8 из его концентратов азотной кислотой с начальной концентрацией (5...9) моль/л в интервале температур 28...90 °C при Т:Ж=1:2 (Т – твердое по массе, Ж – жидкое по объему). Порядок реакции, определенный по этой модели, близок к единице, а кажущаяся энергия активации составила

$E_a=52$ кДж/моль. Степень растворения U_3O_8 в значительной степени определяется температурой процесса. В исследованной области температур 37...90 °C степень растворения U_3O_8 изменяется от 0 до 0,8 долей. При температуре 11 °C в течение 60 с от начала процесса отмечается индукционный период. Можно предположить, что в области относительно низких температур имеет место более сложный механизм реагирования.

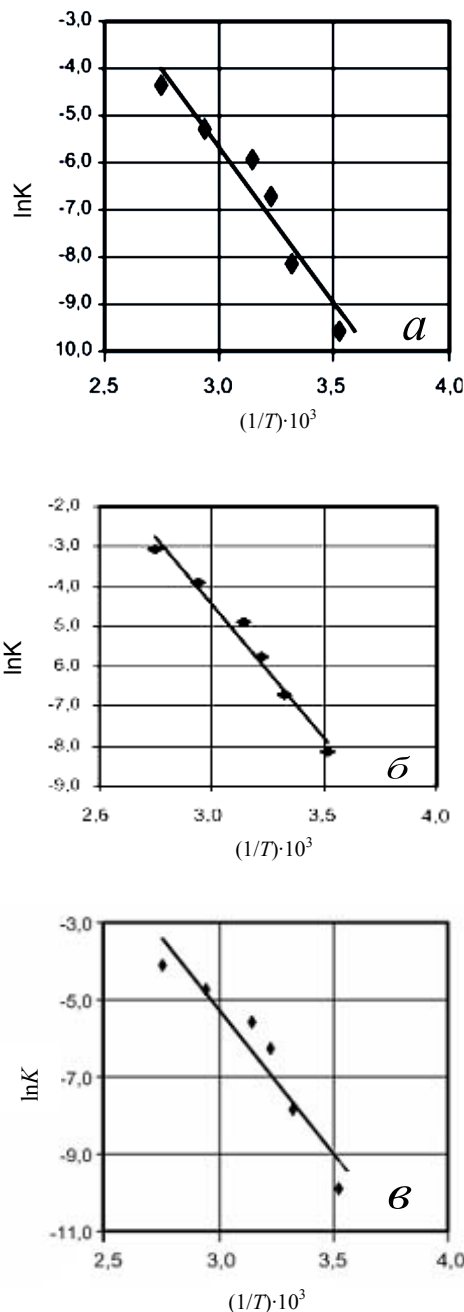


Рис. 5. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для: а) U_3O_8 ; б) оксида железа; в) оксида молибдена

Аналогичным образом были обработаны опытные данные по растворению исследованных примесей (рис. 2–5). Результаты показали, что при растворении концентрата урана поведение примесей окси-

дов железа (рис. 4, б, и 5, б), молибдена (рис. 4, в, и 5, в) и других адекватно поведению U_3O_8 .

Таблица 1. Расчет константы скорости процесса растворения U_3O_8 раствором HNO_3

Температура, °C	Время, с	Степень растворения U_3O_8 , в долях	Функция $1-(1-\alpha)^{1/3}$	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	Коэффициент корреляции
28	0	0	0	15	0,942
	30	0,044	0,0148		
	60	0,056	0,0191		
	180	0,371	0,1431		
	300	0,805	0,4201		
37	0	0	0	29	0,959
	30	0,1685	0,0148		
	60	0,344	0,0191		
	90	0,607	0,1431		
	120	0,81	–		
45	0	0	0	70	0,989
	15	0,337	0,1280		
	30	0,582	0,2524		
	60	0,81	0,4251		
67	0	0	0	179	0,966
	5	0,428	0,1699		
	15	0,700	0,3308		
	25	0,849	0,4678		
90	35	0,859	–	418	0,886
	0	0	0		
	5	0,711	0,3389		
	10	0,803	0,4181		

Таблица 2. Расчет кажущейся энергии активации процесса растворения U_3O_8 раствором HNO_3

Температура		$1/T \cdot 10^3$	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$\ln k$	Коэффициент корреляции	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
°C	K					
28	301	3,32	15	–6,502	0,964	52
37	310	3,23	29	–5,843		
45	318	3,14	70	–4,962		
67	340	2,94	179	–4,023		
90	363	2,75	418	–3,175		

Окончательные результаты обработки опытных данных в виде параметров кинетических уравнений для растворения октаоксида триурана и примесей, содержащихся в концентрате, представлены в табл. 3.

Для обработки полученных экспериментальных данных были проверены также и другие уравнения

[2, 3]. Однако наиболее адекватным оказалось использование уравнения сокращающейся сферы.

Таблица 3. Результаты расчета кинетических параметров процесса растворения U_3O_8 и примесей, содержащихся в концентратах урана, в области температур 20...90 °C. Порядок реакции растворения оксидов урана и примесей – первый

Элемент	Степень растворения элемента, в долях	E_a , кДж/моль	k_0, c^{-1}
U	0...0,8	52	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^5$
Mo	0...0,5	48	$(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^5$
Fe	0...0,4	49,5	$(2,4 \pm 1,3) \cdot 10^5$
Si	0...0,1	51,3	$(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^5$

Для снижения объема газов, выходящих из реактора-растворителя и снижения расхода азотной кислоты на растворение разработан способ, согласно которому порошок оксидов урана помещают под слой воды при отношении высоты слоя воды и высоты слоя оксидов урана не менее 1,3, и под слой оксидов урана подают азотную кислоту с расходом 0,30...0,36 т HNO_3 на 1 т урана.

С целью повышения степени разделения жидкой и твердой фаз разработан способ растворения концентрата урана с получением растворов урана (VI) с концентрацией 700...800 г/л при весовом отношении азотной кислоты к урану 0,75...0,84 при температуре 85...100 °C. Полученную пульпу в неохлажденном виде разбавляют до требуемых концентраций урана (VI) и азотной кислоты слабыми азотнокислыми растворами. После чего водную фазу отделяют от нерастворимого остатка.

Выводы

1. Исследована кинетика растворения концентратов U_3O_8 растворами азотной кислоты с концентрацией 5...9 моль/л при 11...90 °C и определено кинетическое уравнение процесса.
2. Разработан способ растворения оксидов урана при 100 °C и концентрации азотной кислоты 12...16 моль/л с получением концентрированных растворов урана (VI) 700...800 г/л и последующим разбавлением до 400...500 г/л.
3. С целью уменьшения объема газов, выходящих из реактора-растворителя, и снижения расхода азотной кислоты разработан способ растворения концентратов U_3O_8 с подачей азотной кислоты под слой порошка оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ОСТ 95 10117-2003. Уран. Химико-спектральная методика измерения содержания примесей.
2. Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама: Справочник / З.Г. Каров, М.В. Мохосоев; Отв. ред. А.Н. Киргинцев. – Новосибирск: Наука, 1993. – 131 с.
3. Блохин А.А., Солодухин С.С., Копырин А.А. Диаграммы состояния молибдена (VI) и вольфрама (VI) в растворах при их совместном присутствии // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48. – № 3. – С. 508–511.
4. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я. Вторичные экстракционные свойства сольватов актиноидов и циркония // Радиохимия. – 1999. – Т. 41. – № 6. – С. 508–513.
5. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Голубев А.В. Термохимия ураномолибдатов щелочных металлов // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 1. – С. 67–69.
6. Федоров Ю.С., Блажева И.В., Зильберман Б.Я. Совместная экстракция Cr (VI) и U (VI) трибутилфосфатом // Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – № 1. – С. 69–73.

7. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 128 с.
8. Баре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 374 с.
10. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Изд. 3-е. – М.: Высшая школа, 1974. – 400 с.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 546.791.02.238:66.061.51

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ УРАНИЛНИТРАТА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

В.М. Короткевич, В.В. Лазарчук, Т.Г. Шикерун, В.И. Шамин, Н.А. Михайлова, Ф.А. Дорда

ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск
E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru

Разработана и предложена к промышленному внедрению технологическая схема переработки концентрированных растворов урана с очисткой его от нерастворимых примесей оксидов и гидроксидов железа, кремния, молибдена, кальция и растворимых примесей с применением каскада центробежных экстракторов. Процесс проводили при насыщении экстрагента (30% трибутилфосфата в углеводородном разбавителе) в экстракционном блоке ниже предельного уровня (85...95 г/л), а в промывном блоке – при предельном насыщении (до 120 г/л). В итоге обеспечивается сбросное содержание урана в водно-хвостовых растворах 0,01...0,04 г/л и минимальное содержание примесей в резэкстрактах.

Перспективная программа по развитию атомной энергетики предполагает вовлечение в переработку на атомных предприятиях широкого спектра сырья от урановых руд до вторичных урановых материалов. При этом появляется проблема переработки концентрированных растворов урана с высоким содержанием примесей.

Одним из способов отделения целевого компонента от примесей является жидкостная экстракция. Экстракция применяется в тех случаях, когда прямые методы разделения смесей не пригодны или когда затраты на другие методы оказываются большими. В данной работе после растворения концентрата урана в азотной кислоте и осветления раствора с помощью центрифугирования и/или фильтрации высококонцентрированные азотнокислые растворы урана направляют на экстракционную очистку от растворимых примесей с использованием в качестве экстрагента трибутилфосфата (ТБФ).

Выбор экстрактора

Процессы экстракции проводят в экстракторах различной конструкции — смесителях-отстойниках, экстракционных колоннах, центробежных экстракторах и др. Широкое использование смесителей-отстойников и колонных экстракторов обусловлено их высокой производительностью, простотой устройства, надёжностью в работе. Центробежные экстракторы имеют ряд преимуществ перед смесителями-отстойниками и колоннами: высокая скорость установления межфазного равновесия при экстракции, меньшее радиационное поражение оборотного экстрагента, пониженное требова-

ние к наличию в растворах взвесей, более низкая чувствительность процесса к образованию 3-й фазы из-за наличия твёрдых примесей по сравнению с пульсационными колоннами. Центробежные экстракторы работают практически без образования некондиционных растворов, что является следствием секундного установления равновесия в реакционной зоне аппарата. Сочетание в центробежных экстракторах интенсивных процессов перемешивания растворов в поле силы притяжения и последующего разделения эмульсии в поле центробежных сил позволяет одновременно достичь высокой эффективности массопередачи и удельной производительности с низким содержанием урана в рафинате (0,010...0,015 г/л) [1]. Высокое извлечение урана в экстрагент выгодно отличает центробежные экстракторы от схем, работающих на других типах экстракторов, где в рафинате содержание урана 1 г/л и более [2].

Экстракторы работают без сбоев годами, при этом легко и просто обслуживаются. Важными критериями при оценке пригодности экстракторов в урановой технологии являются также: надёжность герметизации, возможность дистанционного обслуживания, коррозионная стойкость конструкционных материалов, длительность межремонтного периода и т. д.

В России разработан центробежный экстрактор серии ЭЦТ с непрерывным выводом твердой фазы [3], которая может поступать с исходными растворами или образовываться при их контактировании. Коническая форма ротора и специальная конструкция гидрозатвора способствуют непрерывно-