

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-

му удалению осадка из ротора вместе с тяжелой фазой (рафинатом). Масса осадка в роторе, накопленная в режиме динамического равновесия, зависит от угловой скорости ротора, скорости потока жидкости в роторе, концентрации твердой фазы в растворе, угла наклона образующей конуса к оси и чистоты обработки конусной поверхности. Экстрактор может работать без нарушения гидродинамического режима при содержании твердой фазы в растворах до 5 г/л. Создание универсальной технологии очистки растворов уранилнитрата (далее урана) от балластных примесей может быть наиболее экономично и эффективно организовано с применением центробежных экстракторов.

В данной работе для переработки концентрированных растворов урана с высоким содержанием примесей были применены центробежные лабораторные экстракторы ЭЦ33, изготовленные на опытном заводе НИКИМТ, г. Москва.

Некоторые технические характеристики ЭЦ33: частота вращения ротора 50 с^{-1} ; диаметр камеры разделения 33 мм; производительность $0,025 \text{ м}^3/\text{ч}$; рабочий объем камеры смешения $0,025 \text{ л}$; камеры разделения – $0,020 \text{ л}$.

Экстракционная очистка растворов, полученных после растворения концентратов урана

При экстракционной переработке концентрированных растворов урана, содержащих молибден, железо, кремний и другие примеси, наибольшие затруднения вызывает молибден, что определяется его относительно высоким коэффициентом распределения в трибутилфосфате [4]. Многолетний опыт экстракционной переработки растворов урана показал, что очистка урана от примесей, в том числе и от молибдена, повышается при увеличении насыщения экстрагента ураном до предельного значения. Существующие экстракционные схемы переработки растворов урана позволяют достичь максимального насыщения по урану, однако получение сбросных по содержанию урана водно-хвостовых растворов ($0,01...0,04 \text{ г/л}$) затруднено при малом числе ступеней в колонне экстракции и осложняется тем, что в экстракционную колонну подается возвратный промывной раствор с высоким содержанием урана.

Для увеличения очистки урана от молибдена и других примесей с получением сбросных по содержанию урана растворов предлагается проводить насыщение экстрагента ураном в экстракционной колонне до концентрации $80...110 \text{ г/л}$, а в промывной колонне проводить предельное насыщение экстрагента до 120 г/л . Водный раствор из промывной колонны предлагается выводить в промежуточный аппарат и далее – в аппарат-подготовитель для смешения с исходным раствором. С целью проверки возможности увеличения эффективности очистки растворов урана от растворимых балластных примесей и получения сбросных по содержанию урана водно-хвостовых растворов при достижении требу-

емой очистки урана от примесей были проведены опыты на лабораторной установке.

Установка состояла из 20 центробежных экстракторов. В качестве исходных растворов использовали концентрированные растворы урана, полученные после растворения концентрата урана в азотной кислоте. С целью полного отделения растворов урана от нерастворимых остатков проводили их обработку флокулянтom FLOQUATTM FL 45 C (диаллилдиметиламмоний хлорид).

Растворы фильтровали через двойной фильтр из полиэтиленфталата (лавсан), после чего проводили экстракционный аффинаж урана. Всего было переработано 5 растворов объемом $0,5 \text{ л}$ каждый и, соответственно, проведено 5 экспериментов (I, II, III, IV, V), отличающихся режимами проведения экстракции и реэкстракции урана. Все эксперименты проводились при температуре 25°C . В качестве экстрагента использовали 30 % ТБФ в углеводородном разбавителе.

Количество ступеней и режимы проведения отдельных операций следующие. Экстракционный блок – 5 экстракторов, отношение потоков органического раствора к водному (О:В) выбиралось из расчета насыщения экстрагента ураном от 80 г/л до предельного, равного 120 г/л . Промывной блок – 5 экстракторов, отношение потоков О:В=10:1. В качестве промывных растворов применяли упаренные реэкстракты с концентрацией по урану $450...500 \text{ г/л}$, предварительно откорректированные по содержанию азотной кислоты до 30 г/л . Реэкстракционный блок – 8 экстракторов, отношение потоков О:В=1:1,2 (эксперимент III) и О:В=1:1,4 (эксперименты I, II, IV, V). В качестве реэкстрагирующего применяли раствор, содержащий $3...5 \text{ г/л}$ азотной кислоты, приготовленный на дистиллированной воде. Блок карбонатной промывки – 2 экстрактора, отношение потоков О:В=10:1 (эксперимент III) и О:В=20:1 (эксперименты I, II, IV, V). В качестве промывного применяли раствор, содержащий 50 г/л карбоната натрия, приготовленный на дистиллированной воде. В ходе проведения экспериментов отбирали пробы экстрактов урана, выходящих из экстракционного блока, с целью определения в них содержания урана и примесей. Определяли также содержание урана и азотной кислоты в реэкстрактах, водно-хвостовых и промывных растворах, в органическом растворе, выходящем из реэкстракционного блока, а также в карбонатном и органическом растворах, выходящих из блока карбонатной промывки экстрагента. Реэкстракты урана упаривали до концентрации урана 450 г/л и определяли в них содержание урана, азотной кислоты и примесей.

Принципиальная технологическая схема экстракционной переработки растворов урана на лабораторной установке приведена на рисунке.

Исходный раствор поступал в 5-й экстрактор экстракционного блока, а органический раствор – в 1-й экстрактор этого же блока. Выходящий из

1-го экстрактора водно-хвостовой раствор объединяли с карбонатным раствором для проведения дальнейших исследований. Экстракт урана поступал в 6-ой экстрактор промывного блока. В 10-й экстрактор этого блока поступал промывной раствор, приготовленный из упаренного реэкстракта урана. Экстракт урана, выходящий из 10-го экстрактора промывного блока, поступал в 11-й экстрактор реэкстракционного блока, а промывной раствор, выходящий из 6-го экстрактора, выводился в промежуточную емкость и затем порционно подсоединялся к исходному раствору. В 18-й экстрактор реэкстракционного блока поступал раствор азотной кислоты (3...5 г/л). Реэкстракт урана, выходящий из 11-го экстрактора, после определения в нем урана и азотной кислоты, упаривался до 410...460 г/л. В упаренном реэкстракте урана определяли уран и содержание примесей. Органический раствор, выходящий из 18-го экстрактора реэкстракционного блока, поступал в 19-й экстрактор блока карбонатной промывки. В 20-й экстрак-

тор этого же блока поступал раствор, содержащий 50 г/л карбоната натрия.

Карбонатный раствор в смеси с водно-хвостовым раствором использовали для проведения исследований по подготовке к захоронению и щелочному концентрированию урана. Органический раствор, выходящий из 20-го экстрактора, использовали в качестве оборотного экстрагента при переработке следующих партий растворов урана.

Проведенные эксперименты показали, что при насыщении экстрагента ураном до концентрации (85...94) г/л, содержание урана в водно-хвостовых растворах составило <0,01...0,04 г/л. Дальнейшее увеличение насыщения экстрагента ураном до 118...119 г/л (практически 100 % насыщение) привело к увеличению содержания урана в водно-хвостовых растворах до 1 г/л, при этом извлечение урана в экстракты уменьшилось с >99,99 до 99,70 %. Соответственно увеличению насыщения экстрагента ураном уменьшилось содержание примесей в экстрактах урана, в частности, молибдена и

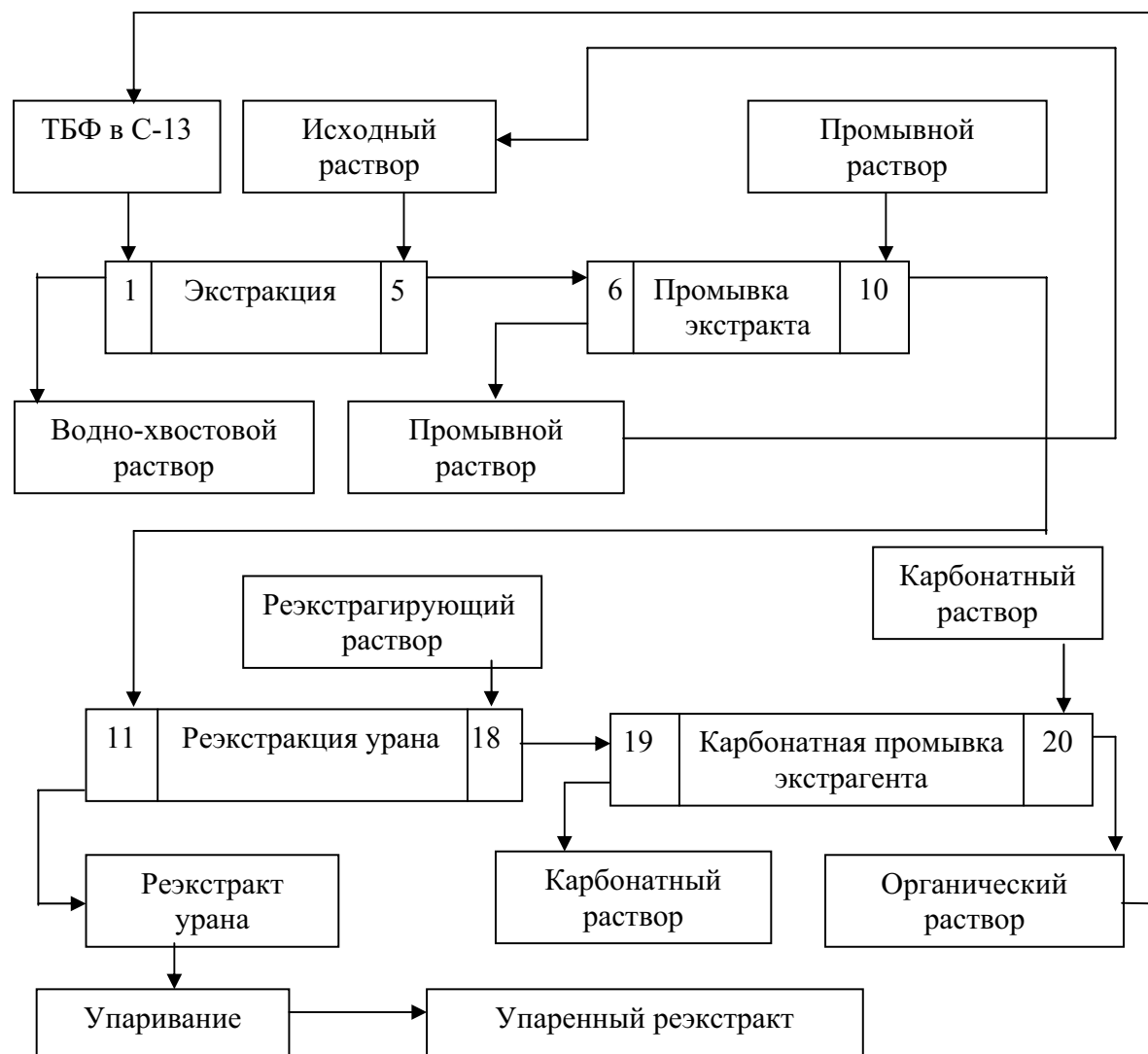


Рисунок. Принципиальная технологическая схема экстракционной переработки растворов урана

тория. При увеличении насыщения экстрагента ураном от 85 до 94 г/л содержание молибдена в экстрактах урана составило $1,0 \cdot 10^{-3}$ % при содержании его в исходных растворах $(32...50) \cdot 10^{-3}$ %. Соответственно, коэффициенты очистки урана от молибдена составили 30...50 (табл. 1). Увеличение насыщения экстракта ураном до 118...119 г/л привело к снижению содержания молибдена в экстрактах урана до $<0,1 \cdot 10^{-3}$ % (коэффициенты очистки урана от молибдена более 500) [5], что соответствует нормам ASTM C 787-03 на содержание молибдена в товарном гексафториде урана.

Таблица 1. Коэффициенты очистки урана от примесей на операции экстракции

Элемент	№ эксперимента				
	I	II	III	IV	V
Mo	32	32	50	>320	>320
Ti	>3	>3	>3	>3	>3
W	1	1	10	>20	>20
Al	50	100	50	100	100
Mn	>100	>100	>150	>100	>100
Fe	>30	>30	>40	>30	>30
Ca	3,3	4,3	13,3	15,0	15,0
Ta	>20	>20	>20	>20	>20

Повышение степени насыщения экстрагента ураном привело к увеличению коэффициентов очистки урана и от других примесей. Так, изменение насыщения экстрагента ураном с 85 до 119 г/л привело к увеличению коэффициентов очистки урана от вольфрама с 1 до >20, алюминия с 50 до 100, кальция с 3,3 до 15,0. Очистка урана от таких примесей, как железо, марганец, тантал, не зависела от насыщения экстрагента ураном.

В ходе проведения экспериментов, независимо от насыщения экстрагента ураном, было отмечено наличие в водно-хвостовых растворах тонкодисперсных осадков, равномерно распределенных по всему объему раствора. Наличие аналогичных осадков в водно-хвостовых растворах наблюдалось и ранее, при проведении лабораторных исследований и при промышленной переработке растворов урана на каскаде пульсационных колонн. Анализ проб осадка показал, что их состав определяется в основном сульфатом кальция с примесью кремния, молибдена и т. д. Попытки отделить тонкодисперсные осадки фильтрацией раствора через бумажные и лавсановые фильтры, а также центрифугированием не дали положительных результатов. Однако после выдержки водно-хвостовых растворов в течение суток растворы осветлялись, а на дне емкости наблюдался тонкий слой осадка белого цвета. Следует отметить, что тонкодисперсные осадки, образовавшиеся в центробежных экстракторах, не влияли отрицательно на их работу. Экстракты урана, выходящие из экстракционного блока, были прозрачными. Видимого уноса водной фазы, а также уноса органического раствора с водно-хвостовыми растворами не наблюдалось. Нарушений гидродинамических режимов работы (переполнения по фа-

зам, забивки каналов экстракторов водной и органической фаз осадками) отмечено не было.

Исследования показали, что основным фактором, определяющим необходимую очистку урана от примесей, в том числе и от молибдена, является предельное или близкое к предельному насыщение экстрагента ураном. Однако работа экстракционного блока в режиме предельного насыщения экстрагента ураном может привести к увеличению содержания урана в водно-хвостовых растворах выше сбросных норм, что влечёт за собой переработку водно-хвостовых растворов с целью доизвлечения из них урана на отдельном узле и, соответственно, требует дополнительных расходов реагентов.

Как показали эксперименты, режим предельного насыщения экстрагента ураном, достигаемый в промывном блоке при промывке экстрагента азотнокислым раствором, содержащим 450...500 г/л урана, позволяет получить необходимую очистку урана от примесей, а насыщение экстрагента ураном в экстракционном блоке ниже предельного (90...110 г/л) в совокупности с выводом промывного раствора в промежуточную емкость позволяет получить водно-хвостовые растворы, сбросные по содержанию урана. Так, при содержании урана в экстракте 94 г/л в водно-хвостовом растворе остаётся 0,04 г/л. Как было сказано выше, экстракционный блок лабораторной установки состоял из 5 центробежных экстракторов. В промышленном варианте, который находится в стадии проектирования, предложено использовать в экстракционном блоке 7 центробежных экстракторов, что должно обеспечить содержание урана в водно-хвостовых растворах не более 0,015 г/л.

Проведение вытеснительной промывки экстракта урана позволило увеличить насыщение органических растворов, выходящих из промывного блока, ураном до предельного – (119...120) г/л и за счет этого получить дополнительную очистку урана от примесей в промывном блоке, что обеспечило их содержание в реэкстрактах урана, удовлетворяющее требованиям ASTM C 787-03 на товарный гексафторид урана, при проведении всех экспериментов. Отметим, что требуемая очистка урана от примесей при проведении IV и V экспериментов была достигнута уже в экстракционном блоке установки за счет предельного насыщения экстрагента ураном. Содержание примесей, образующих летучие и нелетучие фториды, полученных при выполнении экспериментов, показаны в табл. 2.

Коэффициенты очистки урана в целом за экстракционный цикл составили: от вольфрама – более 20, от алюминия – более 50, от марганца – более 150, от железа – более 133; от магния – более 10; от титана – более 10; от молибдена – более 320...500; от ванадия – более 40.

Содержание урана в органических растворах, выходящих из реэкстракционного блока центробежных экстракторов, – менее 0,01 г/л при отношении потоков O:B=1:(1,4...1,5). Уменьшение от-

ношения потока реэкстрагирующего раствора к потоку органического (О:В=1:1,2) в эксперименте III привело к увеличению содержания урана в выходящем из реэкстракционного блока органическом растворе до 3 г/л, что значительно превышает требуемую величину — не более 0,015 г/л. Однако следует отметить, что в предлагаемой к внедрению экстракционной схеме переработки концентратов урана в реэкстракционном блоке предусмотрено 13 центробежных экстракторов (в лабораторной установке использовали 8), что позволит значительно уменьшить содержание урана в органических растворах, выходящих из блока реэкстракции. Кроме того, предусмотрен нагрев реэкстрагирующего раствора до 70°C, что приведет к снижению коэффициентов распределения урана на каждой ступени реэкстракционного блока и, соответственно, к дополнительному снижению содержания урана в выходящем из блока органическом растворе.

Таблица 2. Содержание примесей

Элемент	Содержание примесей, мас. % к U	
	Достигнутое значение	Норма по ASTM C 787-03
Mo	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-3}$
W	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-3}$
Cr	$<0,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
V	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-3}$
Nb	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
Ta	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
Si	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ti	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$

Примечание: суммарное содержание примесей, образующих нелетучие фториды алюминия, кальция, меди, цинка и т. д., во всех опытах составило $<3,0 \cdot 10^{-2}$ %

В процессе карбонатной промывки экстрагента наличие осадков в водной и органической фазах не наблюдалось. Содержание урана в карбонатных растворах, выходящих из блока карбонатной промывки экстрагента, в экспериментах I, II, IV, V составило менее 0,01 г/л, в эксперименте III — 0,28 г/л, в оборотных экстрагентах после содовой промывки оставалось менее 0,01 г/л. Следует отметить, что карбонатные растворы, выходящие из промывного

блока центробежных экстракторов, были интенсивно-желтого цвета, что, по нашему мнению, объясняется наличием в органическом растворе коагулянта или соединений, входящих в его состав. Ранее, при переработке растворов урана, не обработанных коагулянтом, карбонатные растворы были бесцветными. Это обстоятельство требует проведения исследований по распределению коагулянта в двухфазных системах, содержащих в качестве органического раствора ТБФ в углеводородном разбавителе, а также по влиянию коагулянта или его соединений в экстрагенте на технологические показатели экстракционной переработки растворов урана в течение длительного времени.

Выводы

1. В лабораторных условиях разработана и предложена к промышленному внедрению технология 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.
2. Предложена и опробована на лабораторной установке, состоящей из центробежных экстракторов, технологическая схема, заключающаяся в насыщении экстрагента ураном в экстракционном блоке ниже предельного уровня, а в промывном — предельном.
3. Показано, что при переработке растворов, содержащих 370...450 г/л урана и 40 г/л азотной кислоты, насыщении экстрагента ураном в экстракционном блоке до концентрации 85...94 г/л (5 экстракционных ступеней) и 118...119 г/л в промывном блоке (5 промывных ступеней) обеспечивается сбросное содержание урана в водно-хвостовых растворах 0,01...0,04 г/л и содержание примесей (в том числе и молибдена) в реэкстрактах, соответствующее ASTM C 787-03 на гексафторид урана для обогащения и ASTM C 788-03 на уранилнитрат ядерной степени чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гагарин А.Е. Переработка ХКПУ на урановом производстве ОАО УМЗ // Актуальные проблемы отработки урановых месторождений методом подземного выщелачивания: Сб. докл. II научн.-практ. конф. — Алматы, 2000. — С. 134–146.
2. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. — М.: Гос. издат. лит-ры в обл. науки и техники, 1961. — 330 с.
3. Кузнецов Г.И., Пушков А.А., Косоголов А.В. Центробежные экстракторы ЦЕНТРЕК. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. — 214 с.
4. Шидловский В.В., Лазарчук В.В., Шамин В.И. и др. Использование экстракционной технологии радиохимического завода для

обеспечения выпуска на сублиматном заводе гексафторида природного урана в соответствии с требованиями ASTM C 787-03 // Атомная энергетика и топливные циклы: Труды Междунар. научно-техн. конф. АЭТЦ-1. — Москва-Дмитровград. — М., 2003. — С. 84–87.

5. Короткевич В.М., Лазарчук В.В., Рябов А.С. и др. Переработка концентрированных растворов урана с высоким содержанием примесей // Тез. докл. V Российской радиохимической конф. (Радиохимия-2006). — Дубна, 23–27 октября 2006 г. — Дубна: ОИЯИ, 2006. — С. 206–207.

Поступила 07.12.2006 г.