

5. ПЕРЕРАБОТКА УРАНОВОЙ РУДЫ

Переработка урана заключается в извлечении урана из руды и его переработку в порошок оксида, подлежащую транспортировке. Обогащительные заводы обычно выпускают жёлтый кек (содержание концентратов урана составляет 30%, а аффинажные заводы - U_3O_8 в котором содержание урана достигает 87%. Конечными продуктами переработки рудного сырья являются чистые химические соединения, из которых получают металлический уран.

Урановые руды содержат обычно небольшое количество ураносодержащего минерала (0,05-0,5% U_3O_8), так что необходимы предварительное извлечение и обогащение.

Замечание. Гидрометаллургический метод переработки богатых руд и концентратов включает в себя следующие технологические операции: подготовка концентратов к выщелачиванию с целью перевода извлекаемых металлов в растворимое состояние (различные виды обжига, спекание или сплавление с реагентами); выщелачивание металлов химическими реагентами; извлечение металлов из раствора.

Первая стадия уранового производства — концентрирование. Прежде всего, руду измельчают, затем проводят обогащение суспензированием в воде — методом, основанном на различии в плотностях уран-содержащих материалов и вмещающей породы. В этом случае первичные минералы большой плотности типа уранита и урановой смоляной руды осаждаются первыми. Вторичные минералы — карнотит, торбернит и другие рыхлы и образуют устойчивые взвеси. В этом случае раньше оседает тяжелая пустая порода. (Впрочем, далеко не всегда она действительно пустая; в ней могут быть многие полезные элементы, в том числе и уран). Некоторые минералы (ураноторит, ниобато-танталаты урана) обогащают флотацией.

Вторая стадия — обжиг руды. Он проводится с целью обезвоживания, разложения органических веществ, окисления сульфидов, разложения карбонатов, удаления мышьяка и сурьмы. Обжиг осуществляют в присутствии солей, с которыми оксиды урана образуют уранаты. При этом удаляются углеродсодержащие фракции, уран сульфатируется, восстановители, которые могут быть препятствием для выщелачивания, окисляются.

Третья стадия — выщелачивание концентратов, перевод урана в раствор.

Существует несколько способов вскрытия уран-содержащих минералов: кислотный, карбонатный, микробный, фторидный и др. Кислотное выщелачивание — дешевле, поскольку для извлечения урана используют серную кислоту. Но если в исходном сырье, как, например, в урановой смолке, уран находится в четырехвалентном состоянии, то этот способ неприменим: четырехвалентный уран в серной кислоте практически не растворяется. В этом случае нужно либо прибегнуть к щелочному выщелачиванию, либо предварительно окислить уран до шестивалентного состояния. Не применяют кислотное выщелачивание и в тех случаях, если урановый концентрат содержит доломит или магнезит, реагирующие с серной кислотой. В этих случаях пользуются едким натром (гидроксидом натрия).



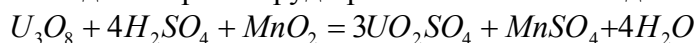
Рис. 20. Смешанный оксид урана, U_3O_8 , (жёлтый порошок, жёлтый пирог, кекс, жёлтый кек).

5.1 Кислотное выщелачивание

В классическом способе **кислотного выщелачивания** измельченная и обезвоженная руда обрабатывается серной или азотной кислотами, или смесью этих кислот. Если в сырье уран содержится в степени окисления +4, то обработку кислотой проводят в присутствии окислителей (пиролюзит, хлорноватокислый натрий, азотная кислота, железо(III), VO^{2+} и т.п.). Проблему выщелачивания урана из руд решает кислородная продувка. В нагретую до 150 °С смесь урановой руды с сульфидными минералами подают поток кислорода. При этом из сернистых минералов образуется серная кислота, которая и вымывает уран.

Уран переходит в сульфат уранила, радий и другие металлы в урановой смолке оседают в виде сульфатов. С добавлением едкого натра уран осаждается в виде диураната натрия $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ (часто уран осаждают в виде диураната аммония или гидроксида уранила).

В промышленности чаще всего для вскрытия руд применяют наиболее дешёвую серную кислоту:



Твердые частицы, остающиеся после растворения урана извлекают, и помещают на длительное хранение в специальные резервуары. Резервуары сконструированы таким образом, чтобы обеспечить надежное хранение этих материалов. Такие отходы содержат основную долю радиоактивных веществ, находящихся в руде (таких, например, как радий).

Четвёртая стадия - избирательное выделение урана из раствора. Экстракция и ионный обмен — позволяют решить эту проблему. Раствор содержит не только уран, но и другие катионы. Некоторые из них в определенных условиях ведут себя так же, как уран: экстрагируются теми же органическими растворителями,

оседают на тех же ионообменных смолах, выпадают в осадок при тех же условиях. Поэтому для селективного выделения урана приходится использовать многие окислительно-восстановительные реакции, чтобы на каждой стадии избавляться от того или иного нежелательного попутчика. На современных ионообменных смолах уран выделяется весьма селективно.

Из полученного раствора, содержащего сопутствующие элементы (железо, марганец, никель, медь и др.), уран выделяют осаждением, хроматографически или экстракцией. Из кислых растворов уран осаждают в виде гидроокисей нейтрализацией раствора щёлочью, аммиаком или окислами кальция и магния. Иногда осаждение осуществляют в виде фосфата после восстановления урана до U^{IV} металлическим железом или алюминием.

При обработке руд и бедных концентратов растворы содержат лишь 0.5 - 2 г U в л. В этом случае для извлечения и концентрирования урана широко применяют сорбцию на ионообменных смолах, экстракцию органическими растворителями (для экстракции из сернокислых растворов используют алкилфосфорные кислоты, амины), или выпаривание. Во время экстракции растворителями урановая руда удаляется из щелока от выщелачивания подкисленной породы при помощи смеси растворителей, например раствора трибутилфосфата в керосине. В современных промышленных методах в качестве растворителей фигурируют алкил-фосфорные кислоты (например, ди(2-этилгексил)-фосфорная кислота) и вторичные и третичные алкиламины. Как общее правило, экстракция растворителями предпочитается ионообменным методам при содержании урана в растворе после кислотного выщелачивания более 1 грамма на литр. Однако оно неприменимо для восстановления урана из карбонатных растворов. Уран, удовлетворяющий условиям оружейной чистоты, обычно получают из диураната натрия через прохождение дополнительной очистки, используя трибутилфосфатный очистительный процесс. Первоначально, $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ растворяют в азотной кислоте для подготовки сырьевого раствора. Из него избирательно удаляется уран при разбавлении раствора трибутилфосфатом в керосине или иной подходящей углеводородной смесью. Наконец, уран переходит из трибутилфосфата в подкисленную воду для выделения высокоочищенного уранильного нитрата.

Уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2$, при экстракции трибутил-фосфатом и некоторыми другими веществами дополнительно очищается до нужных кондиций. Затем это вещество кристаллизуют (или осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$) и начинают осторожно прокаливаться. В результате этой операции образуется трехокись урана UO_3 , которую восстанавливают водородом до UO_2 .

Пятая стадия – перевод урана в твёрдое состояние – в один из оксидов или в тетрафторид UF_4 . После извлечения из раствора, осадок, содержащий уран, имеет ярко желтую окраску. После высокотемпературной сушки окись урана (U_3O_8), теперь уже зеленого цвета, загружается в специальные емкости объемом до 200 литров. Высушенные или прокаленные осадки являются полупродуктами, служащими для получения чистых соединений урана (UF_4 , U_3O_8 или UO_2).

К чистоте урана предъявляются высокие требования. Так, содержание примесей элементов с большим сечением захвата нейтронов (В, Cd, Li, РЗЭ и др.) не должно превышать сотых и миллионных долей процента. Для очистки технические продукты обычно растворяют в азотной кислоте. Эффективным способом очистки является экстракция нитрата уранила органическими растворителями (трибутилфосфат, метилизобутилкетон). Из очищенных азотнокислых растворов кристаллизуют уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$, осторожной прокалкой (кальцинированием) которых получают UO_3 . Последний восстанавливают водородом до UO_2 , которую действием сухого HF при 430-600° переводят в UF_4 – основное исходное соединение для производства металла.

Типичная методика выделения делящихся радионуклидов из урановой руды. Уран обычно встречается в виде урановой соляной руды (окись урана) и карнолита (комплексное урано-ванадиевое соединение). Обогащенную руду обрабатывают смесью азотной и серной кислот. Уран переходит в раствор в виде UO_2^{++} , а металлы, образующие нерастворимые сульфаты (Pb, Ba, Ra и др.), вместе с нерастворимыми в кислоте силикатами остаются в осадке. Добавляя к раствору избыток Na_2CO_3 , получают основной раствор, в котором уран содержится в виде комплексного карбоната, а в осадок переходят элементы, образующие нерастворимые карбонаты, гидроокиси или основные карбонаты (Fe, Al, Cr, Zn и т.д.). Снова добавляя в раствор HNO_3 до кислой реакции, получают раствор уранил-нитрата с формулой для твердой соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, который растворим в диэтиловом эфире. Экстрагирование уранилнитрата с помощью этого растворителя дает исключительно чистый продукт, вполне пригодный для изготовления урана для ядерных реакторов. При прокаливании уранилнитрата получается окисьзакись U_3O_8 . Эта окись может быть восстановлена до металла в бомбе с Al, Ca или Mg. Восстановление углеродом дает продукт, сильно загрязненный карбидом урана, а восстановление водородом дает UO_2 . Этот оксид может быть превращен в UF_4 или UCl_4 путем обработки безводной HF или HCl при пониженных температурах. Тетрагаллоиды восстанавливают до металла натрием или кальцием. Галлоидная соль KUF_5 , получаемая из UF_4 , дает очень чистый металл посредством электролиза.

Кислотный метод вскрытия применим для разложения руд, содержащих оксиды тория, титана, тантала, ниобия и редкоземельных элементов.

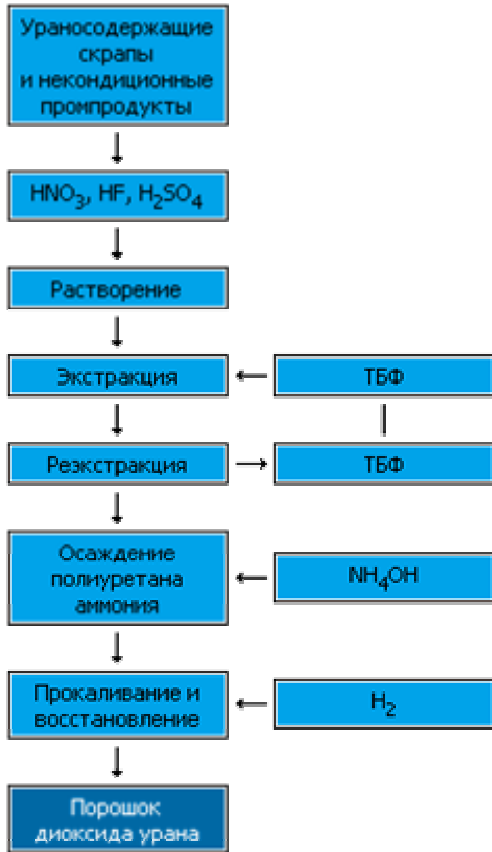
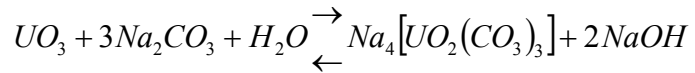


Табл. 6. Схема процесса переработки ураносодержащих остатков основного производства.

Для руд, содержащих вторичные минералы, применяют выщелачивание растворами соды.

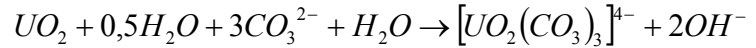
5.2 Щелочное выщелачивание

Карбонатный метод вскрытия урановых руд основан на образовании хорошо растворимого комплексного соединения урана (VI) с ионом карбоната.



Для предотвращения образования диураната натрия применяют смесь карбоната и бикарбоната натрия. Карбонатный метод не применим для разложения труднорастворимых руд, содержащих оксиды лантаноидов, тория, титана, тантала и ниобия.

Разложение руд, содержащих уран (IV), приводят в присутствии окислителей – кислорода, перманганата калия и т.п.:



Уран-ванадиевые руды для перевода ванадия в растворимое состояние подвергают предварительному отжигу с поваренной солью, что позволяет уже на первой стадии отделить уран от многих

сопутствующих элементов.

После карбонатного извлечения уран из содового раствора отделяют осаждением в виде диураната натрия едким натром или хроматографически сорбцией на анионите.

При обработке уран-ванадиевых руд с большим содержанием ванадия осаждение ведут нейтрализацией полученного раствора серной кислотой до pH=6. При этом идёт реакция:



Хроматографическое извлечение урана производится из бедных руд. Карбонатный комплекс селективно сорбируется на анионите и элюируется с него 1М раствором нитрата натрия, содержащего Na_2CO_3 .

5.3 Метод прямого фторирования

Богатые руды могут подвергаться прямому фторированию. Руду при 600°C обрабатывают фтористым водородом, затем трёхфтористым бромом. Сначала обрабатывается тетрафторид урана, а затем легколетучий гексафторид. Одновременно фторируется диоксид кремния и ряд других элементов, что повышает расход фторирующих агентов.

5.4 Микробиологический метод

Для бедных руд (а в России сейчас руды достаточно бедные), перспективным является микробный метод извлечения урана. Использование микроорганизмов существенно уменьшает затраты, так как бактерии сами «поставляют» реагенты, и разработка даже бедных руд становится оправданной. Для извлечения урана из руды ее помещают в отвал над слоем непроницаемых пород и опрыскивают водным раствором сульфида железа, содержащим популяции сульфидредуцирующих бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуется железистый сульфат-реагент, который окисляет четырехвалентный уран, превращая его в пятивалентный. Полученное соединение растворяют в кислоте. Уран извлекают путем концентрирования и очистки методом осаждения и ионного обмена. Использование биотехнологии значительно сокращает издержки (почти в 100 раз) и предотвращает загрязнение окружающей среды в процессе производства "желтого пирога"

С целью повышения рентабельности производства и уменьшения отрицательных экологических последствий проводится переработка ураносодержащих скрапов, остатков, некондиционных промпродуктов. Схема процесса представлена в Табл. 7.

Продуктом этой стадии топливного цикла является порошок U_3O_8 (жёлтый кек, жёлтый пирог) желтый или коричневый порошок, где содержится около 90% окиси урана. Выпускается также диоксид урана (UO_2).

Табл. 7. Показатели качества UO_2 .

Массовая доля урана, % не менее	7.45 %
Массовая доля U_{235} к урану, %	0.711- 4.95 %
Объёмная плотность, г/см ³ , не менее	2.0 г/см ³
Общая удельная поверхность, м ² / г	3.0 - 5.0 %
Суммарный борный эквивалент, %	2.0×10^{-4} %
Плотность таблеток, отпрессованных при давлении 2300 кг/см ² и спеченных при $t^\circ 780 \pm 15$ °C, после теста на спекаемость порошка, не менее	10.57 г/см ³
Суммарная массовая доля примесей, % к урану, не более	0.1 %

Табл. 8. Массовые доли примесей, % к урану, не более.

Fe	0.0075	W	0.0026
Co	0.005	Mo	0.01
Ni	0.004	Si	0.01
Mn	0.0005	B	0.00003
Cr	0.004	C	0.0075
Cu	0.001	P	0.02
Zn	0.005	N	0.0075
Na	0.04	F	0.005
Ca	0.015	Cl	0.0015
Mg	0.005	Tc ₉₉	0.000001
Al	0.01	Sm	0.00007
Ag	0.0001	Eu	0.00005
Cd	0.00003	Gd	0.0001
V	0.01	Dy	0.0003
Sn	0.025	Th ₂₃₀	0.0000001
Pb	0.005	□ P3	0.001

Концентрат, обычно в форме смешанного оксида U_3O_8 , называемого желтым кеком, осаждают из раствора, сушат и укладывают в стальные емкости вместимостью ок. 1000 л.