

6. Shimizu T., Nakashima T., Sauda K. e.a. High volume-reduction solidification of radioactive waste with cement. — In: Proc. 1991 Joint Intern. Waste Management Conference, v. 1. Low and Intermediate Level Radioactive Waste Management, 1991, Seoul, p. 441—447.
7. Tokar M. Regulatory guidance on low-level waste form stability. — Ibid., p. 239—245.

Поступила в Редакцию 15.06.01

УДК 661.879

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ РУД

Смирнов И.П., Матвеев А.А. (ВНИИХТ)

В гидрометаллургической технологии извлечения урана из руд одной из основных операций является выщелачивание, которое определяет степень извлечения урана и других ценных компонентов и на которое затрачивается основная масса реагентов. Показатели технологии зависят от урановой минерализации и состава вмещающих пород руды. Выбор реагентов ограничен минеральными кислотами (азотная, серная, соляная) и смесью карбоната—бикарбоната натрия. Для большинства руд при выщелачивании требуется окислитель для перевода урана в шестивалентную форму, хорошо растворимую в кислотных и карбонатных средах. Значительное число окислителей, имеющих окислительно-восстановительный потенциал системы более 0,334 В: ClO_3^- , ClO_4^- , OCl^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , MnO_2 , Na_2O_2 , H_2O_2 , Fe^{3+} , O_2 , O_3 и др., можно успешно применять. Некоторые минеральные кислоты, например, азотная или кислота Каро (H_2SO_5) могут служить окислителем и растворителем. Наиболее экологически чистыми являются газообразный кислород (или воздух) и озон.

Некоторые особенности окисления урана, связанные с механизмом протекания реакций при выщелачивании руд, изучали в лабораториях ВНИИХТа в 1953—1960 гг. Подробно исследована кинетика окисления в растворах серной кислоты с участием пиролюзита, пероксида водорода, персульфатов, азот- и хлорсодержащих окислителей. В результате была установлена главная роль ионов железа в процессах кислотного выщелачивания, а также необходимость поддержания оптимального окислительно-восстановительного потенциала. При этом отмечена решающая роль гидратированных форм трехвалентного железа, таких, как $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и особенно $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, в качестве непосредственно окислителей при использовании пиролюзита и хлоритов. Эти положения в дальнейшем стали общепринятыми и нашли широкое применение в производстве.

Существуют многочисленные разновидности урановых руд. С точки зрения технологического подхода (подготовка рудного сырья для переработки, реагенты для выщелачивания, аппаратное оформление процесса) урановые руды можно объединить в следующие группы: силикатные, алюмосиликатные и железоурановые, карбонатные, уранофосфорные, каустобиолитовые (ураноносные угли, торфяники, углистые и битуминозные сланцы и др.).

Первоначально в 1945—1950 гг. уран выщелачивали с помощью азотной кислоты в основном в реакторах небольшого объема с механическим перемешиванием пульпы. Ее использование при переработке богатых руд и концентратов было оправдано. При расширении масштабов производства и вовлечении в переработку относительно бедных по урану руд применение азотной кислоты становилось экономически и экологически неприемлемым. Переход на смесь серной и азотной кислот в разных соотношениях снизил расход последней, но не решил экологических проблем.

Наиболее успешно экологические и экономические проблемы крупнотоннажной переработки алюмосиликатных и железоурановых руд решались при выщелачивании раствором серной кислоты с использованием в качестве окислителя пиролюзита. Начиная с середины 50-х годов началось внедрение этого процесса в производство. В дальнейшем все гидрометаллургические заводы, перерабатывающие подобные типы руд, использовали этот процесс выщелачивания.

Вначале пиролюзит (в виде руды или рудного концентрата) добавляли к урановой руде, поступающей на дробление, что приводило к его перерасходу. В дальнейшем дозировка пиролюзита была организована непосредственно в пачуки выщелачивания руды и контролировалась поддержанием оптимального окислительно-восстановительного потенциала системы. Для более эффективного использования пиролюзита была предложена и внедрена на Ленинабадском горно-химическом комбинате схема сверхтонкого измельчения пиролюзита в пароструйных мельницах. Аппаратурное оформление кислотного выщелачивания при атмосферном давлении совершенствовалось путем создания аппаратов большей производительности для сокращения числа технологических цепочек, уменьшения затрат электроэнергии на перемешивание пульпы и расхода пара на поддержание заданной температуры.

Использование в технологии выщелачивания урановых руд серной кислоты с пиролюзитом позволило организовать крупнотоннажную переработку, исключить выделение при выщелачивании оксида азота и обеспечить возможность работы по схеме с полным водооборотом. При этом важным этапом в усовершенствовании аппаратурного оформления процесса было применение пачуков большого объема (200—300 м³). Вначале это оборудование было внедрено на Ленинабадском горно-химическом комбинате, затем стало стандартным оборудованием строящихся и реконструированных заводов. Дальнейшее развитие этой технологии связано с разработкой и внедрением выщелачивания урана с использованием в качестве окислителя вместо пиролюзита железа, находящегося в рудах. В процессе выщелачивания урана происходит растворение присутствующих в рудах минералов железа. Кроме того, растворяются частицы железа, образующиеся в процессе рудоподготовки от истирания шаров и футеровки оборудования. Однако в условиях выщелачивания урана в раствор переходит в основном двухвалентное железо. Исследованиями была показана возможность и разработана технология, позволяющая использовать вместо пиролюзита железо, переходящее в раствор при серно-кислотной обработке руды. Технология предусматривала разделение исходной рудной пульпы на две части. Первая часть выщелачивалась раствором серной кислоты с переводом в раствор железа в виде двухвалентного иона. Затем происходила нейтрализация оставшейся кислоты второй частью пульпы до pH 6, после чего пульпа поступала на окисление двухвалентного железа до трехвалентного кислородом воздуха, далее на серно-кислотное выщелачивание урана в присутствии ионов трехвалентного железа.

Технология была внедрена в 1981 г. на Ленинабадском горно-химическом комбинате и разрабатывается для Приаргунского горно-химического объединения. Реализация технологии требует увеличения продолжительности выщелачивания руд и особенно успешно реализуется в условиях свободного оборотования.

Карбонатные урановые руды с высоким содержанием кислотоемких компонентов выщелачивают растворами карбоната и бикарбоната натрия. При этом минералы четырехвалентного урана окисляют в карбонатном растворе при 80—90 °С дешевым и экологически чистым окислителем — кислородом воздуха. Однако продолжительность процесса при атмосферном давлении напрямую зависит от степени окисленности руд. Если для окисленных руд она составляет 6—12 ч, то для первичных достигает 72 ч и более при относительно низком извлечении урана. Положительными качествами кислорода воздуха как окислителя являются его доступность и отсутствие в продуктах реакции вредных газообразных и растворенных веществ, загрязняющих окружающую

среду. Однако использование при выщелачивании руд газообразного реагента имеет особенности, обусловленные низкой растворимостью кислорода в водных средах. Их необходимо учитывать как при лабораторных исследованиях, так и при проектировании промышленного оборудования и организации этих процессов на производстве.

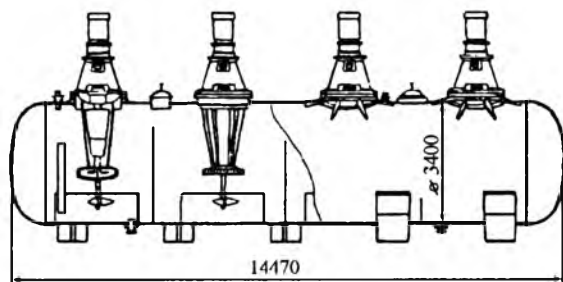
При выщелачивании руд большая часть растворенного в жидкой фазе пульпы кислорода расходуется на окисление компонентов руд, легко реагирующих с кислородом, в частности, в карбонатных средах это сульфиды, органические вещества. При низком относительно других компонентов содержании урана в рудах лишь незначительная часть кислорода расходуется на окисление.

Исследованиями установлено, что самой медленной стадией карбонатного выщелачивания руд в пачуках при атмосферном давлении является массопередача кислорода из газовой фазы в жидкую. Вследствие этого концентрация кислорода в жидкой фазе пульпы при выщелачивании, как правило, во много раз ниже его равновесной концентрации. Попытки усовершенствовать карбонатное выщелачивание урановых руд в пачуках при атмосферном давлении путем улучшения диспергации воздуха в пульпе, применение технического кислорода вместо воздуха, подборка катализаторов окисления приводили к некоторому сокращению продолжительности процесса выщелачивания, но извлечение урана из неокисленных и особенно трудновскрываемых (цирконсодержащих) руд оставалось недостаточным.

Радикальным решением задачи повышения извлечения урана из трудновскрываемых руд является использование автоклавных процессов. Проведение гидрометаллургических операций при температуре выше точки кипения раствора и увеличение парциального давления газообразного реагента более 0,1 МПа обеспечивает благоприятные сдвиги термодинамического равновесия и изменения кинетических констант.

Начиная с 1954 г. исследуется автоклавное карбонатное и кислотное выщелачивание урана и сопутствующих ценных компонентов из трудновскрываемых руд. Из-за отсутствия в стране промышленного автоклавного оборудования для переработки руд в трехфазной системе газ—жидкость—твердое одновременно с технологическими исследованиями разрабатывали и испытывали опытно-промышленные автоклавы. Эти работы проводили в тесном контакте технологов ВНИИХТа и конструкторов московского НИИхиммаша. Конструкция автоклава должна быть надежной при повышенном давлении и температуре, обеспечивать тонкое диспергирование газа для создания развитой межфазной поверхности газ—жидкость при минимальных затратах мощности, необходимую кратность циркуляции газожидкостных потоков и максимальное использование газового агента. Таким требованиям отвечают автоклавы с аэрирующими самовсасывающими перемешивающими устройствами и пневматическим (эрлифтным) перемешиванием. Совместные исследования в области гидродинамики и массообмена указанных аппаратов позволили создать инженерный метод расчета автоклавов для конкретных типов рудного сырья. Разработанная методика моделирования и расчета промышленных аппаратов с заданными гидроаэродинамическими свойствами была использована для проектирования и изготовления первых отечественных промышленных автоклавов большой емкостью с механическим и пневматическим перемешиванием пульпы и вертикальных автоклавов с пневматическим перемешиванием пульпы.

В отечественной практике для выщелачивания урановых руд получили распространение автоклавы двух типов — горизонтальные чetyрехкамерные с механическим перемешиванием и вертикальные с пневматическим перемешиванием пульпы. Промышленные горизонтальные автоклавы имеют емкость 125 м³ (коэффициент заполнения 0,8) и габариты: диаметр 3,4 м, длина 14,5 м. Перемешивающие устройства автоклава — двухступенчатые турбинные мешалки-аэраторы консольного типа (рис. 1). Каждое перемешивающее устройство засасывает и диспергирует в пульпе 300 м³ газа (на 1 м³ пульпы). Мощность индивидуального электропривода составляет 75 кВт. Уплотнение вала перемешивающего устройства — торцевого типа (пара трения



Р и с. 1. Автоклав с механическим перемешиванием пульпы

графит—хастеллой), охлаждение водой. Защита корпуса автоклава от истирающего воздействия пульпы достигается установкой броневых плит под мешалками (если корпус не футерован).

Основным преимуществом автоклавов с аэрирующими перемешивающими устройствами по сравнению с аппаратами с механическим перемешиванием с подводом газа под мешалки

является любая кратность циркуляции газа без его специальной очистки, что позволяет работать при оптимальном использовании газовых реагентов, а также скорости растворения газа. При работе на чистом кислороде степень его использования может достигать 100%. Однако применение подобного типа перемешивающих устройств повышает стоимость изготовления и эксплуатации автоклава. Так, 40% стоимости изготовления автоклава емкостью 125 м³ приходится на перемешивающие устройства. Этих недостатков лишены автоклавы вертикального типа с пневматическим перемешиванием пульпы. Отсутствие вращающихся перемешивающих устройств упрощает конструкцию, снижает массу аппарата, его металлоемкость и стоимость, облегчает ремонт. Кроме того, уменьшаются энергетические затраты, так как расход электроэнергии в этом случае на 60% ниже, чем в автоклавах с механическим перемешиванием пульпы. Вертикальный автоклав фактически представляет собой пачук емкостью 100—200 м³, рассчитанный на работу при температуре до 180 °С и давлении 2 МПа. Габариты автоклава емкостью 125 м³ таковы: диаметр 3,4 м, высота 16 м. По центральной оси аппарата расположена аэролифтная труба, служащая для циркуляции пульпы (при необходимости может быть выполнена в виде теплообменника). Расход воздуха на перемешивание (при плотности пульпы 1,6—1,8 г/м³) составляет 15—20 нм³ на 1 м³.

При выборе типа автоклава следует иметь в виду, что в аппаратах с механическим перемешиванием основная мощность расходуется на создание горизонтальных потоков и что при рециркуляции газа самовсасывающими мешалками большая часть энергии тратится на перемешивание пульпы, а не на нагнетание газа в пульпу. В эрлифтном аппарате газ в пульпу нагнетается за счет всей мощности, создаваемой компрессором. Но в действительности при эрлифтном перемешивании указанное преимущество не всегда имеет решающее значение, так как скорость подъема пузырьков в 2—4 раза больше, чем в автоклаве с механическим перемешиванием, следовательно, уменьшаются удельное газосодержание, поверхность контакта жидкой и газовой фаз, объемный коэффициент массопередачи. В связи с этим для каждого конкретного технологического процесса при выборе автоклава необходимо проводить экономическое обоснование выбора оборудования.

Основные типы автоклавов, разработанных НИИХиммашем по техническим заданиям ВНИИХТа, их характеристики представлены в таблице. Повышенная температура, а также применение наиболее дешевого и чистого из окислителей — кислорода воздуха позволили эффективно перерабатывать различные типы бедных руд и извлекать ценные компоненты при сокращении расхода реагентов и энергии.

Разработана и широко внедрена в промышленность технология автоклавного выщелачивания для карбонатных урановых и уран-молибденовых руд. Этот процесс как более экономичный стал, по существу, основным для данного вида сырья. Главным преимуществом автоклавного карбонатного выщелачивания с использованием воздуха в качестве окислителя является повышенное извлечение урана и сокращение энергетических затрат (пара, воздуха) за счет интенсификации процесса и рекуперации тепла.

Промышленные автоклавы

Параметр	Горизонтальный четырёхкамерный			Вертикальный однокамерный				
	Способ перемешивания							
	механический			механический		пневматический		
	Масштаб изготовления							
	серийный		проект	опытный		серийный		проект
Емкость, м ³ :								
геометрическая	30	125	300	30	50	100	125	200
рабочая	24	100	240	24	40	80	100	170
Габариты, м:								
диаметр	2,4	4,1	4,6	3,6	4,5	3,0	4,0	4,5
длина (высота)	10	14,5	19,2	3,7	4,9	17	17	21
Режим работы:								
давление, МПа	1,5	1,6	1,6	2	1,5	1,6	1,6	1,6
температура, °С	150	160	150	200	90	180	150	150
Конструкционный материал корпуса	Ст3 + нержавею- щая сталь; Ст3 + футеровка		Ст3 + нержавею- щая сталь Х18Н10Т	Ст3 + нержавею- щая сталь; Ст3 + футе- ровка		Ст3 + нержавею- щая сталь Х17Н13М2Т	Титан ВТ-1-0; Ст3 + футеровка	Двух- слойная сталь 09Г2С+ Х18Н10Т
мешинирующее устройство								
	Двухступенчатая турбинная мешалка- аэратор					Аэролифт с диспергатором		
Число	4	4	4	1	1	1	1	1
Частота вращения, об./мин	270	196	170	196	135	—	—	—
Общая мощность электро- привода, кВт	112	300	400	75	100	—	—	—
Суммарный объем газа, заса- сываемый мешалкой в пуль- пу, нм ³ /ч	1600	1200	960	460	240	1200	1200	4000

Затраты на пар при выщелачивании в автоклаве при 140 °С приведены на рис. 2 и даны с учетом рекуперации тепла. Если выщелачивание пульпы в пачуках превышает 5 ч (как правило, процесс длится 10—12 ч и более), то в автоклавах выщелачивание становится более выгодным. Карбонатное выщелачивание в автоклавах под давлением воздуха позволяет полностью окислить тионаты и полиотионаты, которые способны отравлять ионообменные смолы при последующей переработке выщелоченных пульп. Экономический эффект от применения автоклавов обеспечивает окупаемость затрат на оборудование в течение 1,5—2 лет.

Автоклавное выщелачивание железокarbonатных урановых руд Желтореченского месторождения было внедрено в 1969 г. на гидрометаллургическом заводе с большим экономическим эффектом. Для осуществления процесса были использованы первые опытно-промышленные автоклавы емкостью 125 м³ с механическим и пневматическим перемешиванием пульпы, что позволило рекомендовать этот процесс для вновь строящихся заводов и реконструкции работающих по схеме карбонатного выщелачивания руд в пачуках при атмосферном давлении.

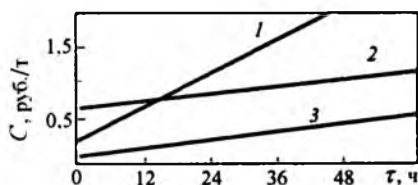


Рис. 2. Зависимость энергетических затрат от продолжительности выщелачивания: 1 — пар и воздух в пачуке; 2 — пар, воздух и электроэнергия в автоклаве; 3 — электроэнергия в автоклаве

Для бедных карбонатных уран-молибденовых руд месторождения Маньбай (Казахстан) разработана технология с использованием автоклавного выщелачивания. Молибден в рудах представлен иордизитом, легко растворяющимся в слабощелочной среде, уран-настураном с изоморфной примесью циркония в кристаллической решетке. С учетом минерального состава руды разработана технологическая схема двухстадийного выщелачивания ценных компонентов. Переходящий в раствор на первой стадии молибден извлекается на анионите сорбцией из пульпы. Уран выщелачивается раствором соды в автоклавах при повышенной температуре. В качестве окислителя применяется кислород воздуха.

На гидрометаллургическом заводе смонтировано 20 четырехсекционных горизонтальных автоклавов с механическим перемешиванием пульпы. Температура автоклавной обработки рудной пульпы 130—140 °С. На этом оборудовании и при указанных параметрах завод успешно проработал более 20 лет. Однако при дальнейшей эксплуатации рудника на нижних горизонтах месторождения упорность руд повысилась из-за увеличения изоморфной примеси циркония в настуране. Для переработки упорных руд была разработана технология с более интенсивными параметрами выщелачивания. По заданию, разработанному во ВНИИХТе, НИИхиммашем были спроектированы и на Уралхиммаше изготовлены автоклавы с пневматическим перемешиванием пульпы объемом 100 м³. На заводе смонтированы и введены в эксплуатацию четыре технологических цепочки по четыре автоклава в каждой. Внедрение этих автоклавов повысило температуру выщелачивания до 160 °С и извлечение урана на 7—10%. Применение автоклавов с пневматическим перемешиванием сократило расход электроэнергии на перемешивание пульпы и значительно упростило обслуживание процесса.

Разработанная во ВНИИХТе технология и аппаратное оформление карбонатного выщелачивания урановых руд в автоклавах были рекомендованы и внедрены в производство на заводах в ГДР, Румынии, Чехословакии. Технология переработки карбонатных руд месторождений ГДР внедрена на двух заводах советско-германского акционерного общества «Висмут» в 1975 г. с использованием автоклавов с механическим, в 1984—1985 гг. с пневматическим перемешиванием пульпы.

Исследования 1964—1969 гг., проведенные применительно к румынским рудам месторождений Авраам-Янку, Чудоновичи, Добрей Южный, Натра, привели к созданию единой технологии их переработки, основанной на автоклавном карбонатном выщелачивании урана. Карбонатное автоклавное выщелачивание урана из руд месторождений Чехословакии (Дальне-Роженка, Округлова-Радошь) взамен выщелачивания в пачуках при атмосферном давлении было реализовано на заводе в Мыдловары.

Кислотный автоклавный процесс выщелачивания позволяет перерабатывать бедные упорные и комплексные руды. Повышенная температура в сочетании с наиболее дешевым и экологически чистым окислителем — кислородом воздуха дает возможность организовать рентабельную переработку рудного сырья и получить высокое извлечение урана при сокращении расхода реагентов, например, серной кислоты и энергетических затрат. Так, разработана во ВНИИХТе и внедрена на крупном уранперерабатывающем предприятии Восточного горно-обогатительного комбината (Украина) оригинальная технология переработки упорных алюмосиликатных урановых руд в автоклавах (12-ти танковых автоклавов с пневматическим перемешиванием пульпы объемом 125 м³ каждый) с выщелачиванием урана и попутным извлечением скандия из жидкой фазы выщелоченной пульпы. При этом остаточное содержание урана в кеках составляет 0,005%, извлечение скандия — 85% при исходном содержании 100 г/т. Технология кислотного выщелачивания внедрена в 1978 г. и успешно продолжает функционировать до настоящего времени.

Для усовершенствования переработки трудновскрываемых уран-циркониевых руд месторождения Гамр (Чехословакия) в 1982—1985 гг. разработана технология, включающая автоклавное выщелачивание шламов руды вместо замеса с серной кислотой.

Уран выщелачивается раствором серной кислоты при 150 °С и остаточной кислотности 150 г/л. Для реализации технологии были изготовлены автоклавы с пневматическим перемешиванием пульпы емкостью 120 м³. Для защиты от коррозии внутренность автоклавов была плакирована свинцом и кислотоупорным кирпичом, аэролифтная труба автоклава и другие детали выполнены из стали ЭИ 943. Технология успешно внедрена в производство в 1986 г. на заводе в Чехословакии.

Особенностью современной технологии является вовлечение в переработку бедных комплексных труднообогатимых руд. Наиболее эффективно такие руды перерабатывают по комбинированной обогатительно-гидрометаллургической технологии с получением относительно бедных концентратов и их гидрометаллургической переработкой. Это значительно повышает извлечение ценных компонентов, обеспечивает комплексность использования сырья, получение высококачественной продукции, экологическую чистоту.

Одним из ценных компонентов урановых руд является молибден. Перевод в серно-кислотный раствор молибдена, присутствующего в виде молибденита, связан с трудностями, так как обычно применяемые при выщелачивании урановых руд окислители (пиролюзит, ионы трехвалентного железа) не эффективны по отношению к молибдениту. Выщелачивание серной кислотой в автоклавах под давлением технического кислорода или воздуха с добавкой небольшого количества азотной кислоты или нитратов позволяет эффективно растворять молибденит с последующим сорбционным извлечением ценных компонентов из пульпы. Извлечение из руды урана составляет 97%, молибдена — 95%. Технология предотвращает выделение оксидов азота в окружающую среду независимо от типа применяемых автоклавов: с механическим или пневматическим перемешиванием пульпы. Это достигается необходимой концентрацией кислорода в жидкой фазе пульпы при выщелачивании за счет поддержания определенного парциального давления кислорода в газовой фазе автоклава и массопередачей кислорода из газовой в жидкую фазу пульпы. Поддержание оптимальной концентрации кислорода в жидкой фазе способствует окислению выделяющихся в процессе оксидов азота и регенерации азотной кислоты непосредственно в жидкой фазе пульпы. Эта технология может успешно использоваться для переработки моноурановых руд с целью исключить из процесса пиролюзит как окислитель. Расход азотной кислоты на выщелачивание не превышает ее расхода на пассивацию оборудования, выполненного из нержавеющей стали, при работе с серно-кислыми растворами. Технология обеспечивает экономию расхода реагентов, комплексное использование рудного сырья и предупреждает загрязнение окружающей среды ионами марганца и оксидами азота.

Автоклавное выщелачивание нашло применение для комплексной переработки уран-ванадиевых руд. В 1974—1979 гг. разработано автоклавное выщелачивание урана и ванадия с последующим сорбционным извлечением из пульпы для руд месторождения Рудное (Узбекистан).

В настоящее время основное количество ванадия получают из железованадиевых руд. Технология предусматривает обжиг для перевода ванадия в растворимую форму и последующий гидрометаллургический передсл. Комплексное извлечение ванадия успешно применяется к легковскрываемым карнититовым рудам. Уран-ванадиевые руды месторождения Рудное являются новым уникальным сырьем. По геологическим особенностям и вещественному составу руд месторождение не имеет аналогов в мировой практике. По содержанию урана (0,1%) руды относятся к рядовым с содержанием V₂O₅ ~ 1%. По составу и характеру вмещающих пород они относятся к смешанному типу. Ни один из методов обогащения (гравитация, флотация, избирательное измельчение) не позволяет получить отвальные хвосты по содержанию V₂O₅. Основные урановые минералы уранованадаты представлены карнититом и тьямунитом.

Присутствие ванадия преимущественно в виде трудновскрываемого минерала розкелита, находящегося в сложной ассоциации с оксидами и гидроксидами железа и

алюмосиликатами, создает основную трудность на стадии вскрытия сырья. Исследования показали, что ванадий выщелачивается из роскоэлита в кинетическом режиме и наиболее успешно в автоклаве.

Технологический режим серно-кислого выщелачивания при комплексной переработке руды определяется скоростью и степенью перехода ванадия в раствор, этот процесс тем полнее и интенсивнее, чем выше температура и остаточная кислотность. Кислотное автоклавное выщелачивание обеспечивает высокое извлечение ценных компонентов, однако наряду с ними в раствор переходит большая часть железа, что создает трудности при дальнейшей переработке пульпы. Для успешного последующего извлечения ванадия из пульпы или растворов известными методами (сорбция, экстракция, осадительные процессы) необходимо иметь минимальную концентрацию железа в жидкой фазе. Эксперименты и термодинамические расчеты показали, что получить малую концентрацию железа в растворе методом термического гидролиза без значительных потерь ванадия невозможно, так как в условиях гидролитического осаждения железа происходит окисление ванадия до пятивалентного состояния с выпадением в осадок. Для совмещения выщелачивания ванадия с очисткой жидкой фазы пульпы от железа разработана комплексная технология переработки уран-ванадиевого сырья. Серно-кислотное выщелачивание урана и ванадия осуществляется при 130—150 °С в автоклавах с добавкой калиевых соединений, обеспечивающих осаждение трехвалентного железа в виде калиевого ярозита до концентрации 1—3 г/л. Уран и ванадий извлекают из пульпы сорбционным способом с последующим получением товарных оксидов. Технология обеспечивает извлечение в готовую продукцию 97% урана и 80% ванадия.

Руды Алданского рудного поля исследовали с 1973 по 1990 г. Было изучено 20 частных проб с разных участков месторождения и 12 технологических проб массой ~ 50 т каждая. На всех технологических пробах после лабораторных исследований проводились полупромышленные испытания разрабатываемой технологической схемы на опытном химико-технологическом заводе ВНИИХТа.

Руды Алданского рудного поля относятся к наиболее крупным урановым месторождениям. Содержание урана в среднем составляет около 0,2%. Кроме того, они содержат золото в количестве 0,5—0,7 г/т. Уран в рудах представлен упорным урановым минералом браннеритом. Вмещающие породы характеризуются высоким содержанием кислотосмких минералов — хлорита и карбонатов. Разработанная технологическая схема предусматривает выделение флотационного сульфидного концентрата с содержанием 5—7 г/т золота. После автокаталитического автоклавного окисления сульфидов с выщелачиванием и последующим сорбционным извлечением урана пульпа направляется на извлечение золота. Уран из хвостов флотации извлекается методом кислотного автоклавного выщелачивания, что обеспечивает высокое извлечение при относительно низком расходе реагентов (серная кислота) вследствие реакций термического гидролиза железа и алюминия, протекающих при 140—160 °С в автоклавах. В целом разработанная технологическая схема обеспечивает извлечение урана в готовую продукцию на уровне 95%, золота — 90%.

Кислотное автоклавное выщелачивание, несмотря на трудности в аппаратном оформлении, имеет значительные экономические и экологические выгоды. Из различных вариантов этого процесса наиболее экономически выигрышным является автогенное выщелачивание урана из сульфидсодержащего сырья при использовании в качестве окислителя кислорода или воздуха. При этом в случае недостатка сульфидов (пирита) в руде или их отсутствия возможна подшихтовка к таким рудам перед выщелачиванием пиритного концентрата, в том числе низких сортов. Использование этого способа позволяет совместить в одном аппарате — автоклаве процессы получения серной кислоты за счет окисления пирита и выщелачивания урана, а также окислить сульфиды других ценных металлов, присутствующие в рудах, с переводом их в раствор. Именно этот способ, как показали результаты многолетних исследований и испытаний, позволяет рентабельно извлекать уран из битуминозных сланцев Прибалтики. Опыт-

но-промышленная проверка технологии показала, что при автоклавном выщелачивании сланцев при 140—150 °С, парциальном давлении кислорода 0,5—1 МПа, расходе в качестве реагентов только кислорода и воды за 2 ч извлечение урана в раствор составляет 75%. Извлечение урана из выщелоченных пульп осуществлялось сорбционным способом.

На основании сопоставления результатов, полученных в опытно-промышленном масштабе по технологии, включающей следующие операции: предварительный обжиг в печах кипящего слоя с получением серной кислоты для выщелачивания урана из огарков, бактериальное окисление пирита, содержащегося в сланцах, и выщелачивание урана за счет образующейся серной кислоты и сульфата трехвалентного железа (кучное выщелачивание), прямое окислительное выщелачивание сланцев в автоклавах под давлением кислорода, было выполнено технико-экономическое обоснование. Наиболее экономичной технологией признана прямая переработка сланцев в автоклавах.

В фосфорсодержащих рудах часто присутствуют редкоземельные элементы, уран, торий, скандий, стронций, тяжелые металлы и др. Их содержание, как правило, не велико, но с учетом больших объемов переработки рудного сырья в целях получения удобрений для сельского хозяйства и связанных с этим экологических проблем попутное извлечение отдельных элементов рассматривается как перспективное.

Особенностью гидрометаллургической переработки природных фосфоритов в отличие от других руд является их высокая кислотоемкость, обусловленная необходимостью полного разрушения кристаллической структуры фосфатного вещества для извлечения из них фосфора и других сопутствующих ценных компонентов. Технология переработки бедных фосфорных руд может быть экономически приемлема лишь в случае комплексного извлечения ценных компонентов и утилизации основных затрачиваемых реагентов.

Примером бедных комплексных руд являются фосфориты месторождения Меловое — глинистые уран-фосфорно-редкоземельно-скандиевые руды со значительным количеством пирита (мельниковита). Содержание в рудах P_2O_5 4%, урана 0,036%, скандия 0,03%, редкоземельных элементов 0,2%. При этом содержание иттриевой группы в сумме редкоземельных элементов уникально и составляет 30—35%.

Исследование и разработка технологии для руд месторождения Меловое были начаты в 1956 г. Технология предусматривала механическое обогащение руды с выделением обогащенного по фосфору и ценным компонентам концентратов (P_2O_5 22—23%, урана 0,2%, редкоземельных элементов 0,9%, скандия 0,04%) и пиритного продукта. Последний предназначался для получения серной кислоты.

Первоначально для переработки рудного концентрата использовали наиболее простую технологию, предусматривающую серно-кислотное вскрытие с переводом в раствор фосфора и урана, фильтрационное разделение фосфогипса и фосфорсодержащих растворов. Из растворов уран извлекается экстракционным способом с последующим получением U_3O_8 . После экстракции урана фосфорно-кислый раствор очищается от химически растворенных и технических остатков органической фазы. Очищенный фосфорный раствор поступает на аммонизацию, упарку, сушку и грануляцию удобрений. В дальнейшем по этой технологии был попутно извлечен скандий. Технология внедрена в 1961 г. на предприятии ПО «Алмаз» в Лермонтове и с последующими корректировками проработала до 1991 г. Технология обеспечивала извлечение 90% урана в виде U_3O_8 , 80% скандия в виде оксида, 89% фосфора в виде аммофоса. Это был первый в СССР опыт вовлечения в переработку фосфоритов, содержание фосфора в которых ниже, чем принято для промышленных фосфорных руд. Дальнейшая разработка технологии для уран-фосфорных руд месторождения Меловое и других месторождений Мангышлакского региона проводилась с использованием, кроме серной, азотной и соляной кислотами. Если соляно-кислый и хлоридный варианты технологии не пошли

дальше лабораторных исследований и полупромышленных испытаний, то азотная кислота нашла широкое применение для комплексной переработки фосфорсодержащего рудного сырья.

Первая комплексная переработка фосфоритов месторождения Меловое с применением азотной кислоты была разработана, проведена в полупромышленном масштабе и внедрена на заводе в Днепродзержинске (Украина) в 1962 г. Азотно-кислотная технология предусматривала извлечение урана, редкоземельных элементов, скандия и фосфора из рудного концентрата месторождения Меловое. Концентрат разлагается последовательно азотной и серной кислотами в соотношении 1:1, суммарный расход которых составляет 110% стехиометрического расхода на CaO , содержащегося в концентрате. После отделения фосфогипса фильтрованием содержащийся в товарном растворе U^{6+} восстанавливают железной стружкой до U^{4+} и выделяют уран, редкоземельные элементы, скандий в виде фосфатов в коллективный химический концентрат. После его растворения в азотной кислоте уран извлекают экстракционным способом, редкоземельные элементы — сорбционным, скандий — экстракционным с последующим получением готовой продукции в виде U_3O_8 , оксидов редкоземельных элементов и скандия. Фосфорсодержащие растворы после извлечения указанных элементов и очистки от органики утилизируются в виде комплексных азотно-фосфорных удобрений. Извлечение в готовую продукцию таково: уран 93%, редкоземельные элементы 54%, скандий 70%, P_2O_5 85,5%. Завод по переработке рудных концентратов месторождения Меловое в Днепродзержинске проработал до 1989 г.

Дальнейшее изучение поведения урана, редкоземельных элементов, скандия в кислотных сульфатно-нитратно-фосфатных системах позволили разработать и внедрить на Прикаспийском горно-металлургическом комбинате (Казахстан) усовершенствованную технологию переработки концентратов месторождения Меловое — сульфатно-азотно-серно-кислотную. В технологии вместо части серной кислоты используется 36%-ный раствор сульфата аммония, получаемого путем конверсии фосфогипса углекислым газом и аммиаком. Разработанная схема подачи реагентов и технологические режимы проведения операции разложения рудного концентрата позволили получить хорошо фильтруемые пульпы, в 2 раза сократить расход серной кислоты, повысить извлечение в раствор редкоземельных элементов на 18% и исключить операцию восстановления U^{4+} железной стружкой перед осаждением коллективного химического концентрата и тем самым сократить содержание железа в фосфатных растворах. Эта технология была внедрена на Прикаспийском горно-металлургическом комбинате в 1971 г. Впервые в СССР на этом предприятии была разработана и внедрена схема газовой конверсии фосфогипса с получением мела и 36%-ного раствора сульфата аммония. Производительность установки — 400 тыс. т фосфогипса в год. Технология переработки рудного концентрата месторождения Меловое по сульфатно-азотно-серно-кислотной схеме обеспечило извлечение в готовую продукцию 94% урана, 72% редкоземельных элементов и 91% P_2O_5 .

Вовлечение в переработку бедных уран-фосфорных руд поставило перед исследователями задачу поиска новой технологии и аппаратного оформления процессов в целях снижения затрат до уровня переработки стандартного фосфорного сырья. В процессе исследований были разработаны неординарные решения по утилизации обводненных растворов, решены сложные вопросы аппаратного оформления процессов выпарки, противоточной фильтрации, сушки и грануляции удобрений. Впервые в СССР для сушки и грануляции удобрений были разработаны и внедрены барабанные грануляторы — сушилки с охлаждением гранул, разработанные НИИхиммашем.

Опыт комплексной переработки бедных урансодержащих фосфоритов использован при разработке технологии для апатитового концентрата с извлечением из него ценных компонентов: фосфора, стронция, редкоземельных элементов, фтора и мела.

Разработана азотно-кислотная технология переработки апатита с извлечением фосфора в виде нитратно-фосфатных удобрений, стронция в виде карбоната, редкоземельных элементов в виде концентрата, кремнефторида натрия и мела как средства для агломерации почв. Технология комплексной переработки апатитового концентрата была внедрена на Кирово-Чепецком химическом комбинате в 1985 г. с извлечением 98,5% фосфора, 35% стронция при 99%-ной утилизации азотной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zefirov A.P., Skorovarov J.I., Nevsky B.V. e.a. Processing of clayish-pyrite ores containing uranium, phosphorus and rare earths. — In: Proc. Intern. Conf. the Recovery of Uranium. Vienna: IAEA, 1971, p. 417—425.
2. Zefirov A.P., Ivanov G.F., Smirnov I.P. e.a. Technological studies the extraction of uranium and other valuable components from uranium-containing bituminous shales. — Ibid., p. 425—435.
3. Ласкорин Б.Н., Скороваров Д.И., Смирнов И.П. и др. Добыча и переработка урановых руд в СССР. — Атомная энергия, 1983, т. 54, вып. 4, с. 286—292.
4. Skorovarov J.I., Laskorin B.N., Smirnov I.P. e.a. Processing of low-grade uranium ores in the USSR. — In: Proc. Intern. Conf. the Recovery of Uranium. Vienna: IAEA, 1976, p. 141—153.
5. Смирнов И.П. Автоклавные процессы в металлургии цветных металлов. — Цветные металлы, 1988, № 12, с. 34—35.
6. Смирнов И.П., Пирковский С.А., Смирнов К.М. и др. Современные направления в разработке технологии комплексного использования уран-ванадиевого и традиционного (техногенного) сырья. — В сб.: Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов в России в XXI веке. Тезисы докладов Межд. конф., Москва, 5—9 октября, 1998, с. 356.
7. Skorovarov J.I., Shatalov V.V., Smirnov I.P. e.a. All-Russian Research Institut of Chemical Technology in processing uranium minerals development and industrial implementation in CIS countries. — In: Proc. Intern. Conf. of Uranium Extraction. Oct. 22—25, 1996. Beijing, China, IAEA, p. 25—34.
8. Смирнов И.П., Мальчевская Л.А. Комплексная переработка уран-молибденовых руд. — В сб.: Информационные материалы АО «Атомредметзолото». Реалии и перспективы уникального горно-обогатительного комплекса Минатома России. 1996.
9. Смирнов И.П. Применение автоклавных процессов в гидрометаллургии. — Конверсия в машиностроении, 1998, № 2, с. 44—46.
10. Шаталов В.В., Скороваров Д.И., Смирнов И.П. Развитие научных разработок и создание передовой технологии в гидрометаллургии урана. — Атомная энергия, 1999, т. 86, вып. 5, с. 331—338.

Поступила в Редакцию 22.06.01

УДК 621.384.8

ИССЛЕДОВАНИЯ РАССЕЯНИЯ ИОНОВ UF_5^+ НА МОЛЕКУЛАХ N_2

Латыпов З.З., Галль Л.Н., Санунов П.С.

(Институт аналитического приборостроения РАН)

Для вычисления изотопической чувствительности масс-спектрометров, определяемой рассеянием ионов основного пучка на молекулах остаточного газа и стенках камеры анализатора, необходимо знать эффективное сечение упругого столкновения некоторых атомных и молекулярных частиц. К настоящему времени экспериментальные сечения упругого столкновения ионов UF_5^+ с молекулами азота и атомами железа, которые необходимы для определения чувствительности масс-спектрометров, предназначенных для исследования количественного состава соединений урана, неизвестны. Их можно оценить, построив усредненные по равновероятным ориентациям потенциалы взаимодействия рассматриваемых молекулярных частиц, которые позволяют найти классическую функцию отклонения сталкивающихся частиц и, следовательно, дифференциальное эффективное сечение в заданном диапазоне угла.