## Извлечение урана из руд

Д.К. Сейдель\*

История развития уранодобывающей и уранообрабатывающей промышленности поистине уникальна. Менее чем за 10 лет со времени ее зарождения она превратилась в одну из основных отраслей гидрометаллургии. Ни одна из других рудообрабатывающих технологий не развивалась столь быстрыми темпами. Кроме того, эта отрасль является ведущей в разработке таких гидрометаллургических операций как выщелачивание, разделение твердых и жидких фаз, ионный обмен и жидкостная экстракция.

До начала 1940-х годов уран добывался в качестве побочного продукта при производстве ванадия и радия, и его потребление во всем мире составляло ежегодно всего лишь несколько тонн. К началу 1950 годов объем мирового производства урана превысил 800 т в год и с тех пор постоянно растет. В 1979 году в мире действовало более 50 заводов по переработке урановых руд и было произведено приблизительно 38 000 т урана. В том же году было переработано более 65 000 000 т исходного материала: приблизительно половину этого количества составила вновь добытая руда, а остальная часть представляла собой хвосты таких процессов, как, например, добыча золота в Южной Африке.

В начале 1950 годов почти вся урановая руда добывалась под землей, в шахтах. В последующие годы количество руды, добываемой открытым способом, постоянно возрастало, и в настоящее время руды на открытых разработках добывается больше, чем в подземных шахтах. Однако урана в шахтах все еще добывается больше, чем на открытых разработках, в силу того, что качество руды, добываемой под землей, выше.

Проблема выбора оптимального способа добычи для конкретного месторождения может быть очень сложной. Необходимо учитывать множество таких факторов, как глубина залегания руды, размер месторождения, качество руды, состояние почвы, топография местности и т.д. При составлении плана разработки месторождения в каждом случае необходим индивидуальный подход. Некоторые подземные шахты находятся на глубине менее 30 м от поверхности, и наоборот, на некоторых открытых разработках добыча ведется с глубин около 150 м. В настоящее время в подземной шахте, расположенной в горе Тейлор в США, работы производятся на глубине 1000 м, а золотодобывающие шахты в Южной Африке, в которых уран является побочным продуктом добычи, имеют еще большую глубину.

Размеры урановых шахт также изменяются в широком диапазоне. Производительность некоторых небольших шахт, находящихся в частном владении, составляет менее 50 т руды в день, в то время как в открытом карьере "Россинг" в Намибии ежедневно добывается 40000 т урановой руды.

Уран встречается в разнообразном геологическом окружении, и для его добычи используются почти все существующие методы. Для удовлетворения специальных потребностей в этой отрасли промышленности разработаны также новые технологии. Разнообразие месторождений урановой руды отражается на технологии ее последующей переработки.

В связи с быстрым ростом уранообрабатывающей промышленности обмен информацией в области технологии переработки урана приобрел особую важность. Значительную роль в таком обмене информацией играют Агентство и Организация Объединенных Наций. В результате организованных ООН международных конференций по использованию атомной энергии в мирных целях, которые проходили в Женеве, Швейцария, в 1955 и 1958 годах, появились первые важные публикации по переработке урановой руды. До проведения этих конференций информация о переработке урана была засекречена. МАГАТЭ продолжает сбор и публикацию технической информации о новейших мировых достижениях в области ураноперерабатывающей и уранообогатительной промышленности. Имеющиеся в настоящее время публикации перечислены в таблице.

## Операции по обработке урановой руды

После добычи урановой руды следующим этапом ядерного топливного цикла является извлечение из нее урана химическим способом и получение частично очищенного продукта, содержащего не менее 65% урана. Такой материал обычно называют желтый кек. Обработка руды основана главным образом на таких гидрометаллургических операциях, как выщелачивание, жидкостная экстракция и осаждение. Разделение, основанное на использовании физических свойств, например, удельного веса или магнитной восприимчивости, является нецелесообразным почти для всех урановых руд. Желтый

## Публикации МАГАТЭ по переработке урана

- 1980 г., "Производство желтого кека и фторидов урана" (материалы совещания Консультативной группы, Париж, 5-8 июня 1979 года).

  1980 г., "Значение минералогии в разработке техно-
- 1980 г., "Значение минералогии в разработке техно логических схем процессов переработки урановых руд" (серия технических докладов, №196).

  1976 г., "Переработка урановой руды" (материалы
- 1976 г., "Переработка урановой руды" (материалы совещания Консультативной группы, Вашингтон, окр. Колумбия, 24-26 ноября 1975 года).
- 1970 г., "Получение урана" (материалы симпозиума, Сан-Пауло, 17-21 августа 1970 года).
- 1967 г., "Переработка низкосортных урановых руд" (материалы совещания специалистов, Вена, 27 июня-1 июля 1966 года).

<sup>\*</sup> Сотрудник Секции ядерных материалов и топливного цикла Агентства, Отдел ядерного топливного цикла.

кек отправляется на аффинажные заводы, где происходит его очистка для получения ядерно-чистых соединений урана.

Кислотное выщелачивание. Состав урановых руд может значительно изменяться в зависимости от типа месторождения, и каждое обрабатывающее предприятие должно быть спроектировано таким образом, чтобы учитывать конкретные особенности обрабатываемой на нем руды. Однако в целом процессы обработки аналогичны для многих руд: приводимая на рис. 1 технологическая схема кислотного выщелачивания была использована с некоторыми изменениями на более чем 20 обрабатывающих предприятиях. Основными этапами этого процесса являются:

дробление и измельчение; выщелачивание; разделение твердой и жидкой фаз и промывка; жидкостная экстракция или ионный обмен;

осаждение и высушивание желтого кека.

Извлеченную из шахты руду, куски которой в некоторых случаях могут иметь 25 или более сантиметров в диаметре, дробят и измельчают до мелкого песка. Поскольку большинство перерабатываемых в настоящее время руд содержит приблизительно 0,02%-0,2% извлекаемого урана, для получения одного килограмма урана необходимо переработать от 500 до 5000 кг руды. В связи с этим при одном и том же количестве выхода продукции (урана) размер обрабатывающего предприятия может изменяться на порядок величины. На большинстве уранообрабатывающих предприятий используется мокрое измельчение руды, и получаемая в результате пульпа поступает на вышелачивание с применением серной кислоты. Потребление кислоты не зависит от содержания урана в руде, а определяется ее составом: очень часто основной расход кислоты приходится на карбонатные минералы. Общее потребление кислоты может изменяться от 10 кг H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> на тонну руды до более, чем 100 кг/т. Время вышелачивания может изменяться от нескольких часов до более 24 ч. Для некоторых руд время вышелачивания можно значительно сократить путем нагрева пульпы: на некоторых предприятиях применяется нагрев в диапазоне температур от 40° до 60°C. Для достижения удовлетворительной экстракции урана в процессе обработки многих руд приходится использовать окислитель, такой, как двуокись марганца или хлорат натрия. Окислитель необходим в силу того, что многие руды содержат уран в восстановленном или четырехвалентном состоянии. Восстановленный уран слабо растворяется в растворах, используемых для кислотного выщелачивания; окислитель позволяет перевести такой уран в шестивалентное состояние, в котором он легко растворим. Количество урана, извлекаемого выщелачиванием, составляет от 85 до 95%, и получаемые в результате растворы представляют собой относительно разбавленные, однако сложные кислые сульфатные растворы, содержащие множество различных ионов. К обычно присутствующим ионам металлов относятся: уран, железо, алюминий, магний, ванадий, кальций, молибден, медь и иногда селен. Концентрация ура-

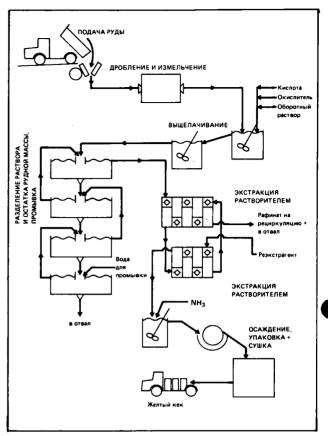


Рис. 1. Технологическая схема обработки урановой руды.

на обычно составляет 1-2 г/л; концентрации других ионов могут в значительной степени изменяться в зависимости от данного состава обрабатываемой руды.

После выщелачивания проводится разделение твердой и жидких фаз, и далее твердые вещества промываются с целью отделения от них выщелачивающего раствора. На большинстве заводов промывочные операции проводятся в сгустителях противотоком. Разработанные для урановых заводов сгустительные устройства и флоккулянты широко применяются сейчас и в других отраслях гидрометаллургической промышленности. Флоккулянты представляют собой химические вещества, способные собирать взвешенные частицы в агрегации, которые осаждаются значительно быстрее, чем отдельные частицы. Поэтому использование флоккулянтов обеспечивает уменьшение размеров сгустительных устройств, необходимых для промывки. Флоккулянты также способствуют получению более чистого декантата.

Уран выделяется из выщелачивающих растворов с помощью жидкостной экстракции или ионного обмена. Урановая промышленность явилась первой отраслью гидрометаллургии, в которой начали широко использовать эти две операции. В процессе жидкостной экстракции активным веществом обычно является растворенная в керосине органическая аминовая соль, которая может избирательно экстрагировать ионы урана с образованием органического комплекса, нерастворимого в воде. Органическая

фаза отделяется от водной фазы путем непрерывного осаждения и декантации. Затем уран извлекается от органического комплекса путем добавления раствора неорганической соли, такой, как хлорид натрия или сульфат аммония. Желтый кек выделяется осаждением из экстракционного раствора, и получаемое в результате твердое вещество высушивается и упаковывается для отправки на афинажный завоп.

На практике используется множество модификаций этой принципиальной технологической схемы; выбор конкретного процесса зависит от комбинащин таких факторов, как характеристики руды, экономичность технологии и охрана окружающей среды.

Карбонатное выщелачивание. На ряде заводов по обработке урановой руды используются схемы карбонатного выщелачивания. Этот процесс применяется в тех случаях, когда содержание известняка в руде высоко, и поэтому кислотное выщелачивание является неэкономичным. Карбонатное выщелачивание урановых руд возможно в силу того, что в условиях окисления могут образовываться растворимые в воде анионные, комплексные карбонатные соединения урана. Наиболее распространенными растворами для карбонатного вышелачивания являются смеси карбоната и бикарбоната натрия. Для обеспечения приемлемой скорости вышелачивания требуется высокая температура, и поэтому почти на всех заводах, использующих технологию карбонатного выщелачивания, применяется выщелачивание

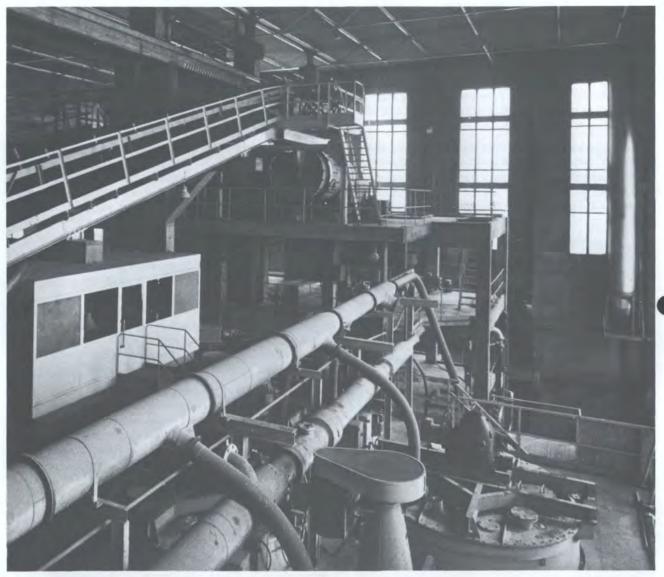
под давлением, что позволяет достичь температур свыше 100° С. Уран извлекается из выщелачивающих растворов путем добавления гидроокиси натрия с целью повышения показателя рН. В результате происходит разрушение анионных комплексов и уран осаждается в виде желтого кека, состоящего из диураната натрия, который промывается, высушивается и упаковывается для отправки с завода.

Подземное вышелачивание. Попземное вышелачивание является одной из новейших технологий экстракции урана. Большая часть разработок промышленного масштаба была осуществлена в течение последних пяти лет в США, в южных районах штата Техас. Используемый в США метод подземного выщелачивания заключается в инжекции соответствующего выщелачивающего раствора в зону залегания руды, находящуюся ниже уровня грунтовых вод. В состав выщелачивающего раствора входят окислитель и химические вещества, которые могут образовывать урановые комплексы и таким образом связывать уран. Затем выщелачивающий раствор откачивается на поверхность, где уран извлекается с помощью ионного обмена. На рис. 2 показана общая схема этого процесса.

Почти все промышленные операции по подземному вышелачиванию проводятся в неглубоких пластах песчаника (на глубине менее 200 м от поверхности), ограниченных малопроницаемыми пластами сланцев или глины. Во многих случаях соотношение между размером месторождения, качеством руды и

ИОНООБМЕННАЯ СИСТЕМА ЖЕЛТЫЙ КЕК РАСТВОР ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ PACTROP НА УДАЛЕНИЕ ◀ РАСТВОР НА УДАЛЕНИЕ **TOTOK ХИМИЧЕСКИЕ** РЕАГЕНТЫ ПРОДУКТ ПОВЕРХНОСТЬ **НАГНЕТАТЕЛЬНАЯ** OTKAUHAR СКВАЖИНА CKRAXNHA СПАНЕЦ ИЛИ водоносный горизонт РУДОНОСНАЯ ЗОНА **АРГИЛЛИТ** 

Рис. 2. Общая схема подземного выщеличивания.



Внутренний вид завода по переработке руды "Экарпьер" в департаменте Вандея, Франция.

глубиной ее залегания оказалось таким, что добыча урана открытым способом или в шахтах была признана неэкономичной.

Для подземного выщелачивания использовались как карбонатные, так и кислотные вышелачивающие растворы. Выбор выщелачивающего раствора зависит как от химических, так и от физических характеристик рудного горизонта. Например, некоторые выщелачивающие вещества, которые вполне пригодны для связывания урана, не могут быть использованы на практике, потому что они оказывают негативное воздействие на проницаемость рудного горизонта. Для образования кислотных систем используют разбавленные растворы серной кислоты, а для создания большинства щелочных систем - разбавленные растворы (от 1 до 3 г/л) бикарбонатов аммония, натрия или калия. Катионная составляющая имеет очень большое значение в силу того, что она может в значительной степени изменять проницаемость рудного горизонта. На некоторых месторождениях, содержащих монтмориллонитовые глины, присутствие ионов натрия вызвало распухание

глины, и в результате проницаемость снизилась почти до нуля.

Почти в каждой технологической схеме подземного выщелачивания для связывания урана необходимо добавлять окислители. В качестве таких окислителей наиболее широко используются перекись водорода и кислород, в связи с тем, что они не вносят каких-либо устойчивых загрязнителей в систему вышелачивания.

Выщелачивающие растворы вводятся и откачиваются через ряд нагнетательных и откачных скважин. Для получения высокой степени извлечения необходимо, чтобы выщелачивающий раствор был равномерно распространен в рудном горизонте. В каждой схеме расположения скважин следует учитывать множество таких факторов, характерных для данного месторождения, как: гидрологические характеристики рудосодержащей породы, размер и форма рудного тела, требуемая производительность и т.д. Как правило, расстояние между скважинами составляет от 5 до 15 м. Одна установка может обслуживать более 100 скважин. На большинстве

установок расход выщелачивающего раствора, поступающего в нагнетательную скважину, регулируется, а для извлечения этого раствора из откачных скважин используют погружные насосы.

Во всех существующих в настоящее время схемах подземного выщелачивания для извлечения урана из выщелачивающих растворов используется технология ионного обмена. При этом применяются специально разработанные ионообменные системы как с фиксированным, так и с подвижным слоем смолы. На многих установках уран элюируется из загружаемой смолы путем добавления в нее подкисленного раствора хлорида натрия, а затем из полученного элюата осаждается желтый кек. Далее, для фильтрования, высушивания и упаковки желтого кека применяются обычные технологические операции.

Основные экологические аспекты, связанные с применением метода подземного выщелачивания, включают следующее:

предотвращение растекания потоков выщелачивающего раствора и контроль за этим при добыче урана; восстановление первоначального состояния грунтовых вод в районе добычи после прекращения работ:

В целом в данной отрасли были разработаны удовлетворительные методы контроля и сведения к минимуму отклонений потока раствора. В тех случаях, когда выщелачивающие растворы отклоняются от требуемого направления, такие аномалии можно устранить путем внесения изменений в схему инжекции, а также с помощью откачки.

После выщелачивания необходимо восстановить первоначальное качество воды в данном водоносном горизонте таким образом, чтобы она соответствовала нормам, установленным ответственным регулирующим органом. В связи с тем, что и первоначальное качество воды, и минералогический состав водоносного горизонта могут значительно изменяться в зависимости от типа месторождения, восстановительные процедуры разрабатываются в соответствии с конкретными требованиями, предъявляемыми к данной местности. На одних месторождениях можно ограничиться простыми промывочными операциями, в то время как на других может потребоваться значительно более сложная промывочная и химическая обработка.

## Исследования и разработки

По мере развития урановой промышленности основные усилия исследований в этой области стали направляться на оптимизацию эксплуатационных методов и улучшение охраны окружающей среды. В течение последних лет также продолжались исследования, связанные с извлечением урана из нетрадиционных источников. Эти исследования включали работы по извлечению урана из отходов производства фосфорной кислоты, из сбросных вод при выщелачивании меди, низкосортных руд, комплексных высокосортных руд и морской воды. Помимо разработок, упомянутых выше, в последние годы нашли промышленное применение следующие разработки:

- непрерывный ионный обмен в настоящее время в различных странах мира находится в эксплуатации несколько систем, работающих на принципе непрерывного ионного обмена. Большинство из этих систем, как правило, основаны на использовании противоточных взвешенных потоков исходного раствора и смолы. Для таких систем требуются небольшие запасы смолы, и в них можно обрабатывать неосветленные выщелачивающие растворы.
- Самоизмельчение руды в этой системе измельчающей средой является сама руда. Извлеченная из шахты руда вместе с водой поступает непосредственно в мельницу самоизмельчения и получаемая в результате пульпа откачивается для дальнейшего выщелачивания. Такая система может значительно облегчить трудности, связанные с обработкой материалов.
- Сортировка руды хотя для большинства урановых руд не применимы способы обогащения, основанные на физических принципах, в ряде операций было успешно использовано радиометрическое оборудование для отсортировки пустой породы. Сравнительно крупные куски руды, извлеченные из шахт, пропускают через эти приборы, и нерадиоактивная порода направляется в отвалы. Такой метод особенно целесообразен в тех случаях, когда расстояние для транспортировки руды между шахтой и мельницей является значительным.
- Ленточная фильтрация на ряде мельниц для промывки и обезвоживания остаточных продуктов выщелачивания успешно используются непрерывные ленточные фильтры. Применение этой технологии зависит от характеристик руды. Как правило, ленточные фильтры наиболее эффективно применяются для обработки руды с относительно низким содержанием глины.

Наличие в урановой промышленности такого разнообразия методов добычи и обработки урана обусловлено тем, что урановые руды могут иметь весьма различный состав. Технологические схемы обработки урановой руды должны разрабатываться с учетом конкретного минералогического состава и характеристик обрабатываемой руды. Характеристики обрабатываемой руды, добываемой из различных точек даже одной шахты, могут в значительной степени различаться. При проведении исследований, направленных на разработку технологической схемы для какого-либо конкретного предприятия, необходимо попытаться понять и количественно определить такие различия и затем избрать такую комбинацию операций, которая обеспечивала бы наибольшую экономичность.

Перспективы на будущее включают извлечение урана из более комплексных ресурсов, имеющих более низкое качество полезного вещества и большую глубину залегания, чем разрабатываемые в настоящее время месторождения. Проводимые во всем мире научные исследования направлены на разработку таких технологий, которые удовлетворяли бы как экономическим, так и экологическим требованиям.