

Если разбавитель горючего присутствует в реакторе в форме двуокиси или карбида, то уплотнение реактора наряду с возрастанием концентрации  $U^{238}$  приводит к значительному возрастанию концентрации таких элементов как хлород и углерод, что смягчает спектр нейтронов и уменьшает положительный эффект уплотнения.

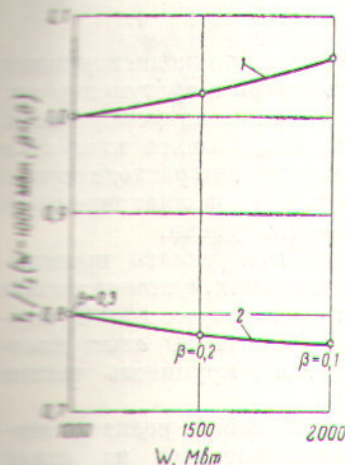


Рис. 3. Зависимости оптимальных по теплонапряженности (кривая 1) и оптимальных по теплонапряженности и уплотнению (кривая 2) периодов удвоения  $T_2$  (отнесенных к оптимальному по теплонапряженности  $T_2$  для реактора мощностью 1000 Мвт при  $\beta = 1,0$ ) от мощности реактора.

Исследовалось влияние уплотнения на время удвоения для реакторов различной мощности. Оказалось, что с возрастанием мощности реактора увеличивается положительный эффект воздействия уплотнения на  $T_2$ , т. е. оптимальное по уплотнению время удвоения уменьшается с увеличением мощности реактора. Объясняется это тем, что при переходе к большей мощности возрастает роль увеличения коэффициента воспроизводства при уплотнении, так как при одном и том же значении уплотнения с уве-

личением мощности коэффициент воспроизводства уменьшается. На рис. 3 показана зависимость оптимальных по теплонапряженности и уплотнению периодов удвоения от мощности реактора в относительных единицах. Для сравнения на этом же рисунке построена зависимость оптимальных по теплонапряженности периодов удвоения от мощности реактора при  $\beta = 1,0$ .

Таким образом, переход к оптимальному при данной мощности уплотнению является простым и эффективным средством снижения времени удвоения быстрых реакторов большой мощности. Следует отметить, что реакторы с большим значением уплотнения кроме высокого коэффициента воспроизводства обладают меньшим по сравнению со слабоуплотненными реакторами гидравлическим сопротивлением для теплоносителя [4]. С технологической точки зрения предпочтительнее реакторы с большим уплотнением и большим диаметром твэла.

В заключение авторы выражают благодарность А. И. Лейпунскому, О. Д. Казачковскому, Л. Н. Юровой за полезные замечания при обсуждении настоящей работы.

Поступила в Редакцию 4/XI 1963 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Новожилов, С. Б. Шихов. «Атомная энергия», 8, 209 (1960).
2. Г. И. Марчук. Численные методы расчета ядерных реакторов. М., Атомиздат, 1958, стр. 158.
3. В. Левинштейн, Д. Окрент. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 261.
4. Б. В. Петунин. Теплоэнергетика ядерных установок. М., Госатомиздат, 1960.

УДК 66.061.4:661.879:620.193.52

## Влияние интенсивности массообмена на некоторые показатели процесса автоклавного выщелачивания уранового сырья

Б. В. Невский, И. П. Смирнов, С. А. Пирковский

В статье описаны результаты опытов по выяснению влияния плотности пульпы, конструкции и режима работы перемешивающих устройств, обуславливающих интенсивное протекание массообмена, на скорость окисления сульфидной серы и растворение минералов урана при выщелачивании урановой руды в автоклаве мощностью 0,5 МВт. На пульпе оптимальной плотности

опробованы перемешивающие устройства четырех типов. Выбрана мешалка, обеспечивающая лучшие показатели процесса.

При выщелачивании урановой руды в оптимальных условиях за 2 ч удалось окислить до 80% сульфидной серы и перевести в раствор 70—74% урана, что является весьма высоким показателем для руд данного типа.



Изучение условий, обеспечивающих интенсивный массообмен между фазами при «бескислотном» автоклавном выщелачивании рудной пульпы, имеет большое практическое значение, так как этот фактор может лимитировать скорость процесса.

Автоклавное выщелачивание сложного рудного сырья, содержащего уран и сульфидную серу, в присутствии газообразного кислорода в водной среде является весьма эффективным и экономичным способом переработки бедных руд. Наличие в сырье сульфидной серы позволяет получить серную кислоту, необходимую для растворения урановых минералов, за счет окисления сульфидов (в частности, пирита) при повышенных температуре и давлении. Реакция окисления пирита в водной среде кислородом экзотермична ( $\sim 345$  ккал/моль), что позволяет при определенных условиях вести процесс автоклавного выщелачивания без затрат на подогрев пульпы.

Скорость окисления пирита в водной среде зависит от концентрации кислорода в жидкости и пропорциональна его парциальному давлению [1]. Равновесная концентрация кислорода в жидкости определяется как его парциальным давлением и температурой процесса, так и физико-химическими свойствами жидкой фазы [2].

По всей вероятности, твердые частицы руды, взвешенные в воде, взаимодействуют с растворенным газом, а не с механически взвешенными пузырьками, так как концентрация последних в пульпе практически не зависит от давления. Скорость растворения газа в жидкости обуславливается не только его парциальным давлением, но в большей степени величиной межфазной поверхности (в частности, степенью диспергирования газа в объеме жидкости), поскольку растворение протекает на поверхности раздела фаз.

Абсорбция газообразных реагентов жидкостью при механическом перемешивании небольших объемов последней протекает относительно быстро. Однако по мере увеличения размеров реактора, и уменьшения отношения площади поверхности зеркала пульпы к ее объему абсорбция газа может стать лимитирующим фактором скорости процесса окисления [3, 4].

Настоящие исследования проводились с целью выяснения влияния интенсивности массообмена кислорода, определяемой плотностью пульпы, конструкцией и режимом работы перемешивающего устройства, на некоторые показатели процесса «бескислотного» выщелачивания урановой руды в автоклаве. Для

исследования была взята бедная по содержанию урана руда сложного минералогического состава, химический анализ которой по основным компонентам приводится ниже:

Компонент . . .	U	S <sub>SO<sub>4</sub></sub> *	S <sub>S</sub> **	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Содержание, вес. % . . . . .	0,027	0,9	5,0	3,7

Компонент . . .	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Карбонаты
Содержание, вес. % . . . . .	52,1	1,3	10,1	4,1	5,0

Уран в руде представлен тонкодисперсными соединениями, вкрапленными в пустую породу. Форма минерализации урана не установлена. Необходимо отметить, что обычное кислотное выщелачивание данной руды при расходе серной кислоты около 10 вес. % позволяет перевести в раствор только 50—60% урана.

Выщелачивание руды в автоклаве проводилось в оптимальных условиях, установленных ранее в лаборатории: температура 140° С; парциальное давление кислорода 10 атм; плотность пульпы 1,34 г/см<sup>3</sup>; крупность частиц 0,15 мм.

Автоклав представлял собой реактор вертикального типа (изготовленный из стали X18H12M3T) емкостью 0,5 м<sup>3</sup> с механическим перемешиванием. Пульпа подогревалась внешним разъемным электрическим нагревателем. Кислород из баллонов подавался в автоклав через редуктор и обратный клапан. Давление контролировалось электроконтактным манометром. Температура в автоклаве измерялась и регулировалась медным термометром сопротивления, работавшим в комплекте с электронным мостом. Уровень пульпы в автоклаве контролировался емкостным уровнемером. Для отбора проб газа и пульпы автоклав был снабжен пробоотборником.

Когда температура в автоклаве достигала 140° С, в него подавался кислород. В течение опыта в автоклаве поддерживалось общее давление 15 атм, что соответствует парциальному давлению кислорода  $\sim 10$  атм. При разогревании пульпы свыше 150° С отключался нагреватель и разводились печи. Так как автоклав не имел холодильников для отвода избыточного тепла, рабочая температура, как правило, превышала оптимальную на 15—30° С.

Пробу пульпы для химического анализа отбирали из автоклава через 30 мин после начала опыта, т. е. с момента подачи кислорода, а затем через каждый час. Опыт заканчивался, когда

\* S<sub>SO<sub>4</sub></sub> — сера, связанная в сульфаты.

\*\* S<sub>S</sub> — сера в виде сульфидов.



температура в автоклаве при отключенном нагревателе начинала падать. Расход кислоты обычно составлял один баллон в час. При площади поверхности зеркала пульпы в автоклаве (при остановленной мешалке), равной  $0,4 \text{ м}^2$ , ее отношение  $A$  к объему пульпы ( $0,25$  и  $0,12 \text{ м}^3$ ) составляло  $1,60$  и  $3,33 \text{ м}^2/\text{м}^3$  соответственно.

При использовании в качестве перемешивающего устройства импеллерной мешалки с турбиной и диффузором оптимальной плотностью обладает пульпа с удельным весом  $1,34 \text{ г/см}^3$  (см. рис. 2). В этом случае процессы окисления сульфидной серы и образования серной кислоты протекают с достаточной скоростью (через 3 ч в жидкой фазе уже появляется сво-

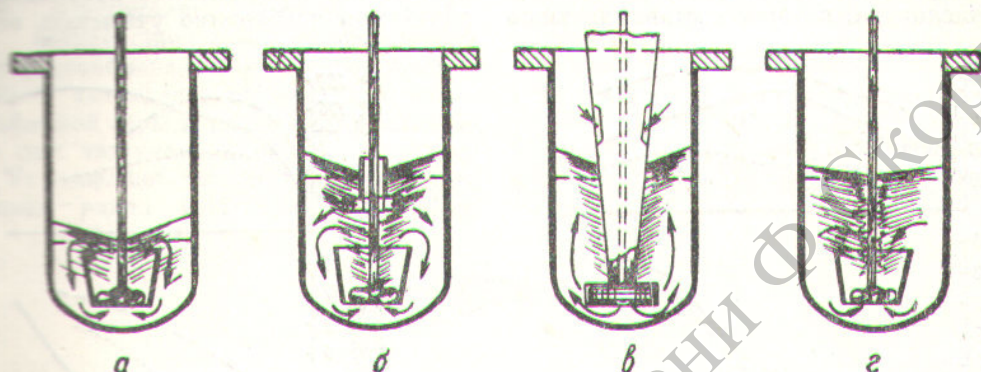


Рис. 1. Схемы перемешивающих устройств:

а — импеллерная мешалка с диффузором; б — импеллерная мешалка с турбиной и диффузором; в — турбинная мешалка-аэратор; г — импеллерная мешалка с погруженным в пульпу диффузором.

Были испытаны четыре типа перемешивающих устройств (рис. 1):

- импеллерная мешалка с погруженным в пульпу диффузором (скорость вращения  $300 \text{ об/мин}$ );
- импеллерная мешалка с диффузором (скорость вращения  $300 \text{ об/мин}$ );
- импеллерная мешалка с турбиной и диффузором (скорость вращения  $300 \text{ об/мин}$ );
- турбинная мешалка-аэратор\* (скорость вращения  $300 \text{ об/мин}$ ).

Извлечение урана в сернокислый раствор определялось по содержанию металла в кеках (остаточное содержание принималось равным  $10\%$ ). Степень окисления сульфидной серы определялась по содержанию ее в кеках в процентах от исходного содержания в руде. Полученные результаты приведены на рис. 2, 3.

Первые же опыты показали, что импеллерная мешалка с погруженным в пульпу диффузором не обеспечивает требуемого массообмена между газовой и жидкой фазами (при плотности пульпы  $1,34 \text{ г/см}^3$  и  $A = 1,60 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ). Вследствие этого не удалось осуществить процесс окисления пирита, а следовательно, и выщелачивание урана, с достаточной быстротой и эффективностью.

\* Конструкция мешалки разработана сотрудниками НИИХиммаша И. В. Ильгисонисом, А. А. Корягиным и В. И. Зайцевым.

бодная кислота). За 4–5 ч содержание урана в кеке снижается до  $\sim 0,01\%$  и извлечение металла в раствор достигает  $\sim 67\%$ . Такое извлечение для данного вида сырья считается вполне удовлетворительным. Однако этот результат несколько ниже полученного при лабораторных исследованиях.

При обработке плотной пульпы ( $T : Ж = 1 : 1$ ) вследствие резкого ухудшения массообмена и массопередачи процессы окисления серы и растворения урановых минералов значительно замедляются. За 6 ч степень окисления сульфидной серы составила только  $30\%$  (для пульпы с  $T : Ж$ , равным  $1 : 1,5$  и  $1 : 2$ ,  $82$  и  $93\%$  соответственно). При этом в жидкую фазу перешло лишь около  $5\%$  урана.

Обрабатывать в автоклаве пульпу с  $T : Ж = 1 : 1,5$ , несмотря на некоторое увеличение скорости окисления сульфидной серы, нецелесообразно, так как это приводит к снижению производительности аппарата. Применение в качестве перемешивающего устройства импеллерной мешалки с диффузором ( $A = 3,33 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) и особенно турбинной мешалки-аэратора ( $A = 1,60 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) позволило значительно ускорить процесс выщелачивания урана (см. рис. 3).

Турбинная мешалка-аэратор обеспечила эффективный массообмен между жидкой и газовой фазами в автоклаве. Благодаря этому



резко возросла скорость окисления сульфидной серы (80% за 2 ч), извлечение урана в раствор повысилось до 74%, а продолжительность процесса выщелачивания сократилась до 2 ч.

Из рис. 3 видно, что температура процесса значительно превышала оптимальную, достигая 175° С. Этот факт, с одной стороны, указывает на отклонение от оптимальных условий как по температуре, так и по парциальному давлению кислорода, которое составляло лишь

рода в этих опытах проводилась сдвуха газа (до давления, соответствующего упругости водяных паров при данной температуре) с последующим заполнением автоклава кислородом (после того как концентрация  $CO_2$  в газовой фазе превысила 40%). Другие опыты проводились без сдвуха. Однако это не повлияло на интенсивность протекания процесса. При проведении непрерывного автоклавного выщелачивания необходимо учитывать возможность

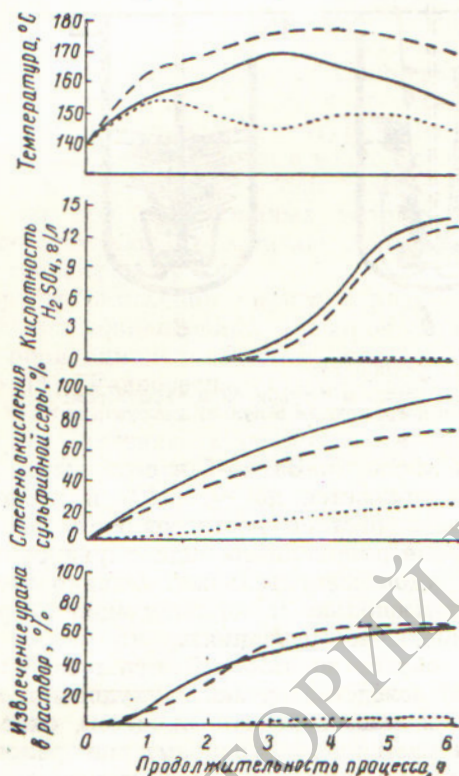


Рис. 2. Зависимость параметров процесса выщелачивания при  $A = 1,60 \text{ м}^2/\text{м}^3$  от плотности пульпы: — 1,26 г/см<sup>3</sup> (Т:Ж = 1:2); - - - - 1,34 г/см<sup>3</sup> (Т:Ж = 1:1,5); . . . 1,45 г/см<sup>3</sup> (Т:Ж = 1:1).

5—7 атм; с другой стороны, подтверждает предположение о возможности автоклавного выщелачивания данной руды без затрат электроэнергии на подогрев пульпы.

Руда имеет в своем составе около 5% карбонатов, которые при автоклавной обработке пульпы, взаимодействуя с серной кислотой, образуют углекислый газ. Анализ газовой фазы показал, что в некоторых опытах через 2—3 ч после начала процесса содержание  $CO_2$  в газах достигало 20—30 об.%. Для поддержания оптимального парциального давления кисло-

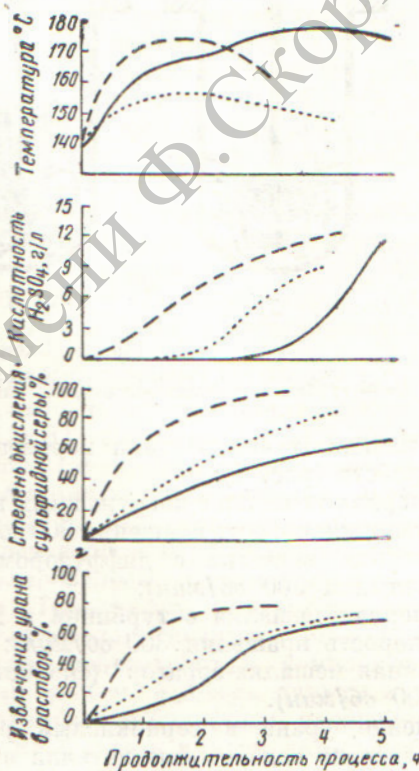


Рис. 3. Зависимость параметров процесса выщелачивания от интенсивности массообмена при плотности пульпы 1,34 г/см<sup>3</sup>:

— импеллерная мешалка с турбиной и диффузором ( $A = 1,60 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ); - - - турбинная мешалка-аэратор ( $A = 1,60 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ); . . . импеллерная мешалка с диффузором ( $A = 3,33 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ).

накопления  $CO_2$  в газовой фазе. Этот вопрос будет изучен в дальнейших исследованиях.

Растворы, получающиеся после автоклавного выщелачивания руды, по своему составу вполне пригодны для последующей переработки. Ниже приводится средний состав растворов, полученных после автоклавного выщелачивания:

Компонент . . .	U	$SO_4^{2-}$	$H_2SO_4$
Содержание, г/л	0,10—0,14	40—50	10—14



Содержание	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$P_2O_5$
Содержание, %	3—8	1—2	0,2—0,4

Содержание урана и сульфидной серы в кеках после автоклавной обработки пульпы обычно составляет 0,007—0,009 и 0,1—0,9% соответственно.

### Выводы

Изучено влияние плотности пульпы, режима работы и конструкции перемешивающих устройств, обуславливающих интенсивность протекания массообмена между газовой и жидкой фазами в автоклаве, на скорости окисления сульфидной серы и растворения минерала урана при автоклавной обработке урановой руды. Установлено, что оптимальная плотность пульпы равна  $1,34 \text{ г/см}^3$  ( $T : \text{Ж} =$

$= 1 : 1,5$ ), а лучшим перемешивающим устройством является турбинная мешалка-аэрактор при  $A = 1,60 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .

Показано, что в результате процесса выщелачивания бедной урановой руды сложного минералогического состава, проведенного в оптимальных условиях, за 2 ч окисляется до 80% сульфидной серы и переводится в раствор 70—74% урана.

Поступила в Редакцию 4/XI 1963 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. M c K a y, I. H a l p e r n. Trans. Assoc. Industr. Med. Officers, 212, 301 (1958—1959).
2. I. W o o d c o c k. Austral. Inst. Min. Met. Proc., No. 198, 47 (1961).
3. F. F o r w a r d, V. M a c k i w. J. Metals, No. 7, 453 (1955).

УДК 66.061.4:661.879

## Окислительно-восстановительный потенциал и степень выщелачивания урана в сернокислых растворах

А. П. Филиппов, Е. А. Каневский

Рассмотрены некоторые закономерности окисления  $UO_2$  двуокисью марганца в сернокислом растворе в отсутствие и при введении ионов железа. Показано, что величина о-в. п. указывает лишь на потенциальную возможность системы и не может служить однозначным критерием интенсивности окисления  $UO_2$ ; реальная скорость процесса определяется механизмом реакции. Рассмотрена зависимость степени окисления и растворения  $UO_2$  при 20 и 85° С в сернокислом растворе от величины о-в. п. при введении  $MnO_2$  и  $Fe(II)$ . Эта зависимость выражается кривыми S-образной формы. Показана каталитическая роль ионов железа в реакции окисления  $UO_2$  двуокисью марганца в сернокислом растворе.

В ряде химических производств, связанных с реакциями окисления и восстановления, метод контроля процессов по величине окислительно-восстановительного потенциала (о-в. п.) нашел широкое применение [1—5]. С развитием урановой промышленности этот метод стал использоваться также в гидрометаллургии урана, в частности при выщелачивании его из руд. Вместе с тем физико-химически метод обоснован недостаточно, а имеющиеся в литературе данные были получены эмпирически при выщелачивании урана из руд [6, 7]. В настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности окисления двуокиси урана двуокисью марганца

в сернокислом растворе в зависимости от величины о-в. п. с целью физико-химического обоснования контроля процесса выщелачивания.

### Исходные вещества и методика работы

Двуокись урана была приготовлена восстановлением водородом при 900° С из закисью-окиси, предварительно подвергнутой двукратной пероксидной очистке. Содержание  $U(IV)$  в ней составляло 88,0%,  $U(VI)$  — около 0,4%. Используемая в работе двуокись марганца квалификации «ч.» дополнительной очистке не подвергалась. Серная кислота и соли железа имели квалификацию «х. ч.».

Опыты проводили в сосуде емкостью 250 мл, снабженном мешалкой. В верхней части сосуда имелись два тубуса для электродов и один для холодильника. Постоянство температуры в опытах поддерживали с помощью термостата. В качестве контролирующего прибора применяли ламповый потенциометр ЛП-5 с платиновым и насыщенным каломельным электродами. В приведенных таблицах значения величин о-в. п. даны относительно насыщенного