



Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

03 – 195 Warszawa, ul Dorodna 16

Tel. (22) 504 12 20; 504 12 14

Fax (22) 811 19 17

Wykonanie projektu procesowego instalacji pozyskiwania uranu z rud uranowych

W ramach projektu POIG.01.01.02-14-094/09, p.n.

„Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych”

Opis

1. Założenia projektowe dla instalacji ułamkowo- technicznej

1.1 Przeznaczenie instalacji

Instalacja pozyskiwania uranu z rud uranowych służy do zbadania w skali ułamkowo-technicznej procesu uzyskiwania uranu w formie tlenku U_3O_8 tzw. „yellow cake” z ubogich krajowych rud uranowych z przeznaczeniem, jako półproduktu do wytwarzania paliwa jądrowego.

Opcjonalnie proces może przebiegać z wydzieleniem towarzyszących metali, wybranych dla każdego rodzaju rudy.

Wg. projektu instalacja ma być przeznaczona do produkcji uranu pochodzącego z dwóch typów rud:

- łupków dictyonemowych z rejonu Obniżenia Podlaskiego
- piaskowców z Syneklizy Perybałtyckiej (rejon Mierzei Wiślanej) – w tym przypadku do instalacji byłby dostarczany ługat z ługowania podziemnego (roztwór alkaliczny lub kwaśny metali, w tym uranu)

1.2 Wydajność instalacji

Skala ułamkowo-techniczna: 100 kg rudy/dobę

1.3 Oczekiwana czystość produkowanego uranu

min. 95%

1.4 Opis procesu

Schemat proponowanego procesu przedstawiono na Rysunku 1.

1.4.1. Warunki procesu – łupki dictyonemowe:



- 1) Prażenie w piecu muflowym w 550°C, 4 h
- 2) Ługowanie: stosunek reagentów: 100 kg rudy uranowej, 400 L 10% kwasu siarkowego, 2 kg MnO₂, czas ługowania - 8 h, temperatura - 80°C.
- 3) Filtracja
- 4) Wymiana jonowa, złożę jonowymienne Dowex 1X8, 200-400 mesh. Dwustopniowe wmywanie metali z kolumny:
 - Eluent 1: **0,15 M H₂SO₄** - wmywa metale, takie jak Cu, Mn, Zn, La, V, Mo, Fe (82-95%)
 - Eluent 2: **2 M H₂SO₄** - wmywa ok. 100% uranu i ślady (3-10%) pozostałych pierwiastków
- 5) Ekstrakcja: z roztworu kwasu siarkowego do kerosenu z ekstrahentem HDEHP (stosunek fazy wodnej do organicznej 1:1)
- 6) Re-ekstrakcja: z roztworu kerosenu z ekstrahentem HDEHP do roztworu wodnego węglanu sodu (stosunek fazy wodnej do organicznej 1:1)
- 7) Strącanie di-uranianu amonu za pomocą amoniaku (strumień mieszaniny amoniaku i tlenu lub azotu)
- 8) prażenie di-uranianu amonu w temp. 750°C

Opis postępowania:

Łupki dictyonemowe poddaje się prażeniu w piecu w temperaturze 550°C, przez 4 godziny. Wymagane jest, aby w czasie prażenia ruda była mieszana lub grubość warstewki rudy wyprażonej była nie większa niż 0,3 cm. Wyprażone łupki podlegają ługowaniu 10% kwasem siarkowym w temperaturze 80°C z dodatkiem utleniacza, np. MnO₂. Należy założyć, że stężenie kwasu siarkowego zmienia się w zakresie 8-12%. Wymagane jest, aby w czasie ługowania zawiesina była mieszana. Otrzymany ługat oddziela się od skały pływającej na filtrze, a następnie oczyszcza na kolumnach jonowymiennych. Po kolumnie jonowej otrzymuje się frakcję zawierającą metale inne niż uran oraz frakcję zawierającą uran wraz z śladowymi ilościami innych metali. Z roztworu bogatego w U wytrąca się di-uranian amonu poprzez przepuszczanie przez roztwór mieszaniny strumienia amoniaku i gazu obojętnego (np. azotu), pH 7-8, w temperaturze 40-60°C. Czas wytrącania - 4 godziny.

Frakcję uranową po kolumnach jonitowych (roztwór metali w kwasie siarkowym) można poddać dodatkowemu oczyszczaniu w procesie ekstrakcji za pomocą ekstrahenta HDEHP (in. D2EHPA) rozcieńczonego w kerosenie. Ekstrakcję prowadzi się przy stosunku faz 1:1 przez 30 min, w temperaturze otoczenia 20-25°C. Po ekstrakcji uran przeprowadza się do roztworu wodnego węglanu sodu o stężeniu 1 M w procesie ekstrakcji odwrotnej. Re-ekstrakcję prowadzi się przez 30 min, w temperaturze otoczenia 20-25°C. Roztwór zasadowy otrzymany po re-ekstrakcji uranu zobojętnia się przy użyciu 10% kwasu siarkowego, usuwa wydzielający się dwutlenek węgla (optymalna temperatura 40-60°C), a następnie przepuszcza się przez roztwór strumień mieszaniny amoniaku i gazu obojętnego (tlenu lub azotu) w celu wytrącenia di-uranianu amonu. Tlenek U₃O₈ otrzymuje się poprzez prażenie di-uranianu amonu w temperaturze 750°C.

Tabela 1.4.1. Łupki dictyonemowe - średnie wartości wydajności poszczególnych etapów

Pierwiastek	Ługowanie [%]	Wymiana Jonowa [%]	Ekstrakcja [%]	Re-ekstrakcja [%]	Strącanie [%]	Prażenie [%]
U	50	95	95	85	80	100
Mo	22	90	95	85	50	nd.
V	23	85	10	65	80	nd.
La	55	95	15	55	80	nd.
Yb	13	-	90	90	80	nd.

1.4.2. Warunki procesu - piaskowce:



- 1) ługowanie podziemnie złoża za pomocą roztworów kwaśnych lub alkalicznych (nie jest przedmiotem projektu)
- 2) ekstrakcja, np. z roztworu alkalicznego: NaOH/Na₂CO₃ lub Na₂CO₃/NaHCO₃ (ługat) do kerosenu z ekstrahentem HDEHP (stosunek fazy wodnej do organicznej 1:1) lub rozdzielanie na kolumnie jonowymiennej w przypadku ługowania roztworem kwasu, a następnie ekstrakcja
- 3) re-ekstrakcja: z roztworu kerosenu z ekstrahentem HDEHP do roztworu wodnego węglanu sodu (stosunek fazy wodnej do organicznej 1:1)
- 4) Strącanie uranu z roztworu kwaśnego za pomocą amoniaku pH 7-8 w temperaturze 40 do 60 °C. Roztwór węglanu należy uprzednio zmieszać z kwasem siarkowym i usunąć wydzielający się dwutlenek węgla.
- 5) Prażenie di-uranianu amonu w temperaturze 750°C w celu otrzymania U₃O₈

Opis postępowania:

- Dostarczony do instalacji ługat jest filtrowany w celu oddzielenia stałej pozostałości
- Po ługowaniu alkalicznym (podziemnym), w celu oddzielenia uranu roztwór poddaje się procesowi ekstrakcji cieczowej. Ekstrakcję prowadzi się do roztworu kerosenu z zastosowaniem ekstrahenta HDEHP, przez 30 min, w temperaturze otoczenia 20-25°C. Stosunek fazy organicznej do wodnej - (1:1). Następnie prowadzi się proces re-ekstrakcji do roztworu wodnego węglanu sodu o stężeniu 1 M, przez 30 min, w temperaturze otoczenia 20-25°C, przy stosunku faz 1:1. Roztwór zasadowy otrzymany po re-ekstrakcji uranu należy zobojętnić przy użyciu 10% kwasu siarkowego, usunąć wydzielający się dwutlenek węgla (optymalna temperatura 40-60°C), a następnie przepuścić strumień mieszaniny amoniaku i gazu obojętnego (tlenu lub azotu) w celu wytrącenia di-uranianu amonu.
- Po ługowaniu kwasem siarkowym (podziemnym) wyługowane metale poddaje się rozdzielaniu na kolumnie jonowymiennej. Z roztworu bogatego w U wytrąca się diuranian amonu poprzez przepuszczanie przez roztwór mieszaniny strumienia amoniaku i gazu obojętnego, pH 7-8, w temperaturze 40-60°C; czas wytrącania wynosi 4 godziny. Tlenek U₃O₈ otrzymuje się poprzez prażenie diuranian amonu w temperaturze 750°C.



Tabela 1.4.2. Piaskowce, średnie wartości wydajności poszczególnych etapów

Pierwiastek	Ługowanie** [%]	Wymiana Jonowa [%]	Ekstrakcja [%]	Reekstrakcja [%]	Strącanie [%]	Prażenie [%]
U	70*	95	90	85	80	100
Mo	obecny w próbce wyjściowej w ilości poniżej 5 ppm, brak badań dotyczących ługowania					
V	10*	85	10	65	80	nd.
La	0*	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Yb	0*	-	nd.	nd.	nd.	nd.

* wydajność ługowania 5% Na₂CO₃/5%NaHCO₃, utleniacz KMnO₄

**wyniki ługowania kwasem siarkowym oraz wodorotlenkiem sodu:

wydajność ługowania 10% H₂SO₄: U-85%, V-38%, La-40%, Yb-54%

wydajność ługowania 8% NaOH/18% Na₂CO₃: Uran-95%, V-21%

Specyfikacja ważniejszych elementów

- Kruszarka do kruszenia twardej rudy z systemem odpylania.
- Młyn mielący do uziarnienia ok. 0,2mm, ewentualnie z systemem odpylania.
- Piec z grzaniem do 1000°C, zapewniający mieszanie rudy
- Aparat do ługownia, podgrzewany, z mieszałem, odporny na środowisko 10% kwasu siarkowego z możliwością regulacji temperatury
- Aparat do filtracji - oddzielenia skały płonnej od ługatu;
- Kolumny jonowymienne
 - Dowex 1X8 200-400 mesh,
 - eluent 1 – 0.15 M kwas siarkowy,
 - eluent 2: 2 M kwas siarkowy.
 - Jonity można regenerować za pomocą roztworu kwasu, roztworu zasady bądź roztworu chlorku sodu.
 - Temperatura pracy: 20-25°C
- Ekstraktor do ekstrakcji uranu z roztworu kwasu siarkowego do roztworu ekstrahenta HDEHP w kerosenie (frakcja o t_{wrzenia} 180-280°C).
 - Temperatura otoczenia 20-25°C. Czas mieszania faz 30 min. Stosunek fazy organicznej do wodnej (1:1). pH fazy wodnej pH =1.
- Reaktor do re-ekstrakcji z roztworu HDEHP w kerosenie do roztworu wodnego węglanu sodu. Roztwór wodny 0,5M węglanu sodu (pH=13). Re-ekstrakcję prowadzi się w temperaturze otoczenia 20-25°C. Czas mieszania faz 30 min. Stosunek fazy organicznej do wodnej (1:1).
- Reaktor: etap zakwaszenia kwasem siarkowym
 - Roztwór wodny węglanu sodu po ekstrakcji ma pH około 11-13. Należy go zakwasić 10% H₂SO₄ do pH 7. Proporcje roztworu węglanowego do kwasu siarkowego 3:1
- Reaktor: Wytrącanie uranu z roztworu kwaśnego za pomocą amoniaku, pH 7-8, temperatura 40 do 60°C. Czas wytrącania 3 h.
- Piec do prażenia di-uranianu amonu
 - W celu otrzymania U₃O₈ należy poddać di-uranian amonu prażeniu w temperaturze 750°C.
- Zbiornik produktu

1.5 Przewidywane uzyski



Tabela 1.6.1 Łupki dictyonemowe, dla 100 kg rudy uranowej

	Ługowanie [g] ^{*)}	Wymiana Jonowa [g] ^{*)}	Ekstrakcja [g] ^{*)}	Re- ekstrakcja [g] ^{*)}	Strącanie [g] ^{*)}	Produkt końcowy [g]
U	5,1	4,8	4,6	3,9	3,1	3,6 g ¹⁾
V ^{**)}	31,1	26,4	2,6	1,7	1,4	2 g ²⁾
Mo ^{**)}	1,9	1,7	1,6	1,4	0,7	0,9 g ³⁾
La ^{**)}	2,4	2,3	0,3	0,2	0,1	0,3 g ⁴⁾
Yb ^{**)}	0,04	brak danych	0,03	0,03	0,02	0,2 g ⁴⁾

^{*)} teoretyczne masy przeliczone na metal w postaci czystego pierwiastka

^{**)} rozwiązania opcjonalne

¹⁾ strącany w postaci U₃O₈

²⁾ strącany w postaci V₂O₅

³⁾ strącany w postaci tlenków lub wodorotlenków

⁴⁾ strącany w postaci szczawianów

Tabela 1.6.2. Piaskowce, dla 100 kg rudy

	Ługowanie [g] ^{*)}	Wymiana Jonowa [g] ^{*)}	Ekstrakcja [g] ^{*)}	Re- ekstrakcja [g] ^{*)}	Strącanie [g] ^{*)}	Produkt końcowy [g]
U	87,5	83,1	74,8	63,6	50,9	60 g ¹⁾
V ^{**)}	4,8	4,1	0,4	0,3	0,2	0,4 g ²⁾
La ^{**)}	1,3 ^{***)}	1,2	0,2	0,09	0,08	0,1 g ⁴⁾
Yb ^{**)}	0,01 ^{***)}	brak danych	0,1	0,1	0,09	0,1 g ⁴⁾

^{*)} teoretyczne masy przeliczone na metal w postaci czystego pierwiastka

^{**)} rozwiązania opcjonalne

^{***)} ługowanie 10% kwasem siarkowym

¹⁾ strącany w postaci U₃O₈

²⁾ strącany w postaci V₂O₅

³⁾ strącany w postaci szczawianów

2. Charakterystyka rud uranowych

2.1. Łupki dictyonemowe (Obniżenie Podlaskie)

2.1.1. Charakterystyka mineralogiczna

Głównymi składnikami łupków dictyonemowych (badania przeprowadzone przez PIG) są: kwarc, minerały ilaste (kaolinit, illit), substancje organiczne i bitumiczne, minerały węglowe (syderyt, dolomit, kalcyt) oraz siarczkowe (piryt, galena, sfaleryt, markasyt, chalkopiryt). Uran w łupkach występuje w postaci sorpcyjnej, związany z substancją organiczną w formie związków metaloorganicznych, ilastą oraz fosforanową.

2.1.2. Własności fizykochemiczne rudy

Ciało stałe, kruche, kolor szary, dobrze zwilżalne. Ciepło właściwe: 639.4 J/kgK



2.1.3. Pełny skład chemiczny rudy przewidzianej do przeróbki

Tabela 2.1.3.1. Składniki bazowe, analiza wg PIG

Skład chemiczny łupków dictyonemowych [%]													
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	(SO ₃)	(Cl)	(F)	LOI
52,78	0,94	13,69	4,42	0,03	0,59	0,16-5,00	0,17	3,17	0,34	0,05	0,02	0,05	22,12

Zawartość TOC (total organic carbon) średnia arytm. – 6,47%, zmienność w granicach 3,12 – 11,5%.

Tabela 2.1.3.2. Pierwiastki śladowe, analizy wg PIG

Średnia zawartość pierwiastków w łupkach dictyonemowych [mg/kg]												
U	Th	Cu	Co	Mn*	Zn	La	V	Yb	Mo	Ni	Sb	Fe*
101,30	16,85	235,39	43,41	136,13	4853,72	44,3	1352,11	3,44	85,40	218,46	10,46	28046

*analizy przeprowadzone w ICHTJ

Tabela 2.1.3. Pozostałe pierwiastki, analiza wg PIG

Średnia zawartość pierwiastków w łupkach dictyonemowych [mg/kg]													
Li	Be	Cr	As	Se	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Cs	Ba	Tl	Pb
34,63	4,01	107,92	159,19	16,45	103,52	740,45	3,09	18,09	3,50	6,47	355,73	4,88	310,10

2.2. Piaskowce (synekliza perybałtycka)

2.2.1. Charakterystyka mineralogiczna

Głównymi składnikami piaskowców z Syneklizy Perybałtyckiej są minerały: kwarc, skalenie – głównie skalenie potasowe, minerały ilaste (illit, kaolinit), węglany: kalcyt i dolomit. Minerały rudne reprezentowane są przez koffinit, nasturan, siarczki: piryt, galena, klausthalit. Podstawowa część uranu występuje w formie bezpostaciowej lub bardzo drobnokrystalicznej.

2.2.2. Własności fizykochemiczne rudy

ciało stałe (kruche), kolor szary oraz brunatny, dobrze zwilżalne. Ciepło właściwe: 668,1 J/kgK

2.2.3. Pełny skład chemiczny rudy przewidzianej do przeróbki

Tabela 2.2.1. Składniki bazowe, analiza wg PIG

Procentowy skład chemiczny piaskowców													
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	(SO ₃)	(Cl)	(F)	LOI*
57,40	0,46	7,78	2,34	0,12	2,18	11,65	0,71	2,25	0,12	0,51	0,09	0,07	13,99
(22-86)		(3,6-19,0)	(0,44-10,2)		(0,4-4,4)	(0,4-36)							

* lotne zanieczyszczenia organiczne

Substancja organiczna występuje w ilościach śladowych, zwykle poniżej 0,1%.

Tabela 2.2.2 Pierwiastki śladowe, analizy wg PIG

Średnia zawartość pierwiastków w piaskowcach [mg/kg]													
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



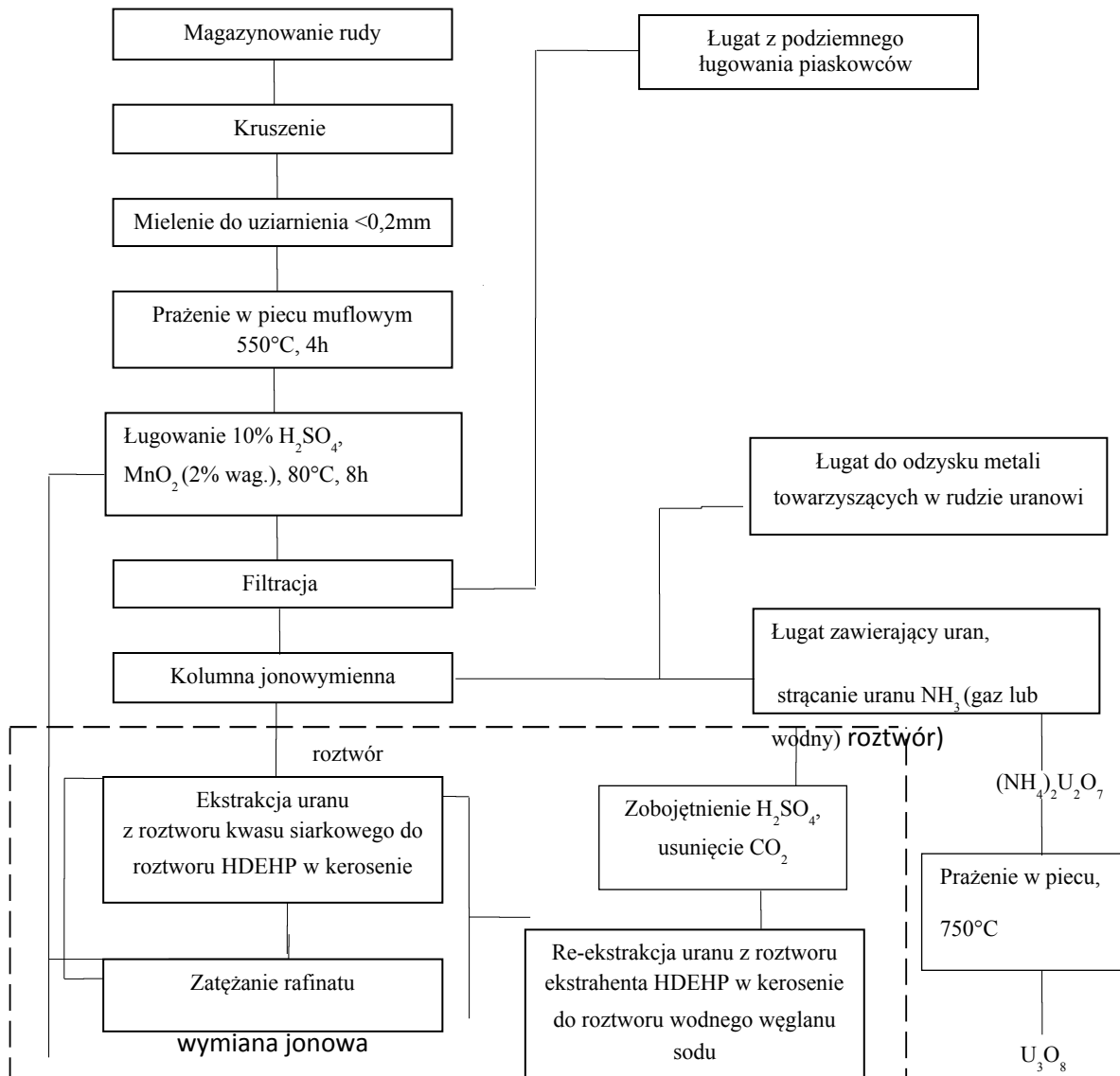
PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ Z EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO

U	Th	Cu	Co	MnO	Zn	La	V	Yb	Mo	Ni	Sb	Fe*
1250	5	21,6	19,7	1230	73	33,5	481	2,6	-	27,6	0,76	23350

* analizy przeprowadzone w ICHTJ

Tabela 2.2.3. Pozostałe pierwiastki, analiza wg PIG

Średnia zawartość pierwiastków w piaskowcach [mg/kg]														
Li	Be	Cr	As	Se	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Cs	Ba	Tl	Pb	Hg
36,6	1,57	190	15	170 (1-4339)	61,6	168,0	0,93	1,4	1,3	2,11	506,4	0,85	442 (7-2331)	0,97 (0,1-10)



Rys. 1. Schemat procesowy pozyskiwania uranu z łupków dictyonemowych i piaskowców. Linią przerywaną oznaczono etapy opcjonalne.