

М. У. УМБЕТКУЛОВА, М. П. КОПБАЕВА, Е. Н. ПАНОВА

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ УРАНА

Изучены кинетические закономерности процесса осаждения урана из нитратно-сульфатных десорбатов различными реагентами-осадителями.

Для изучения кинетических закономерностей процесса осаждения урана из раствора использовали щелочь (NaOH), бикарбонат аммония и перекись водорода, т.е. те реагенты, которые применяются на производстве при переработке урансодержащих растворов. Кинетику осаждения урана исследовали методом диффузионной ячейки

с перемешиванием [1]. Для определения скорости и порядка реакции осаждения исследовали влияние концентрации урана в исходном растворе (товарном десорбате) на извлечение при постоянной температуре и кислотности раствора.

В табл. 1 приведены условия (температура и pH) процесса осаждения различными реагента-

Таблица 1. Условия осаждения урана из раствора

Параметр	Осадитель		
	H ₂ O ₂	NaOH	NH ₄ HCO ₃
Temperatura, K	293	293	303
pH	3,8	7,0	6,5

ми. Процесс ведется при большом числе оборотов мешалки ($N_m > 200$ об/мин), чтобы исключить действие внешнедиффузионных факторов.

Неодинаковые параметры проведения процесса обусловлены различными оптимальными условиями осаждения для трех осадителей. В отличие от пероксидного и щелочного карбонатное осаждение не идет при комнатной темпера-

туре, а пероксидное осаждение протекает при более низких значениях pH. Таким образом, для определения порядка реакции были выбраны условия, максимально приближенные к оптимальным для каждого осаждающего реагента.

Мгновенную скорость осаждения определяли, используя кинетические кривые (рис. 1–3) осаждения урана при различных начальных концентрациях урана в растворе.

Порядок реакции определяли по методу Вант-Гоффа [2] в логарифмической форме, а именно из зависимости $\lg(W) = f(\lg C_0)$, график которой приведен на рис. 4. Зависимость мгновенной скорости осаждения от начальной концентрации урана в растворе для различных осади-

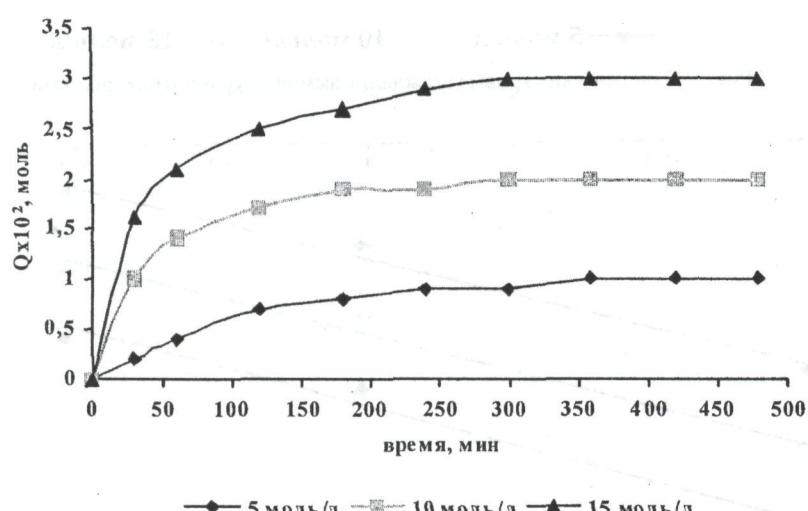


Рис. 1. Кинетические кривые осаждения пероксида урана

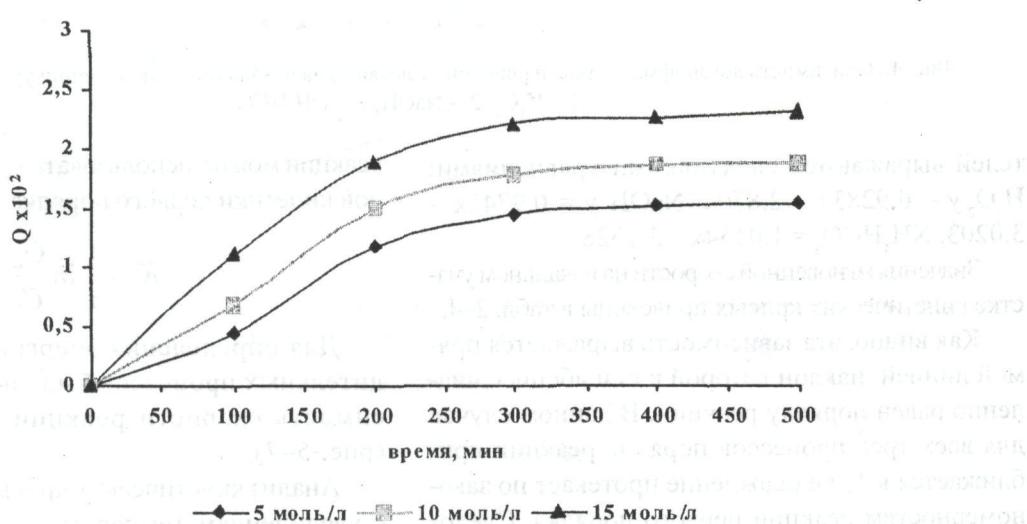


Рис. 2. Кинетические кривые осаждения диураната натрия

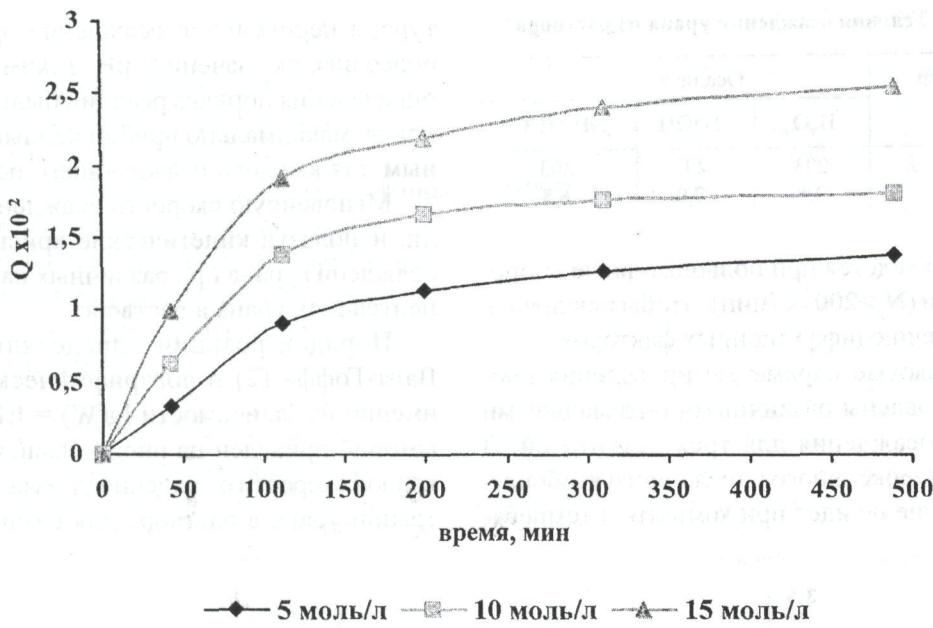


Рис. 3. Кинетические кривые осаждения аммоний уранилтрикарбоната

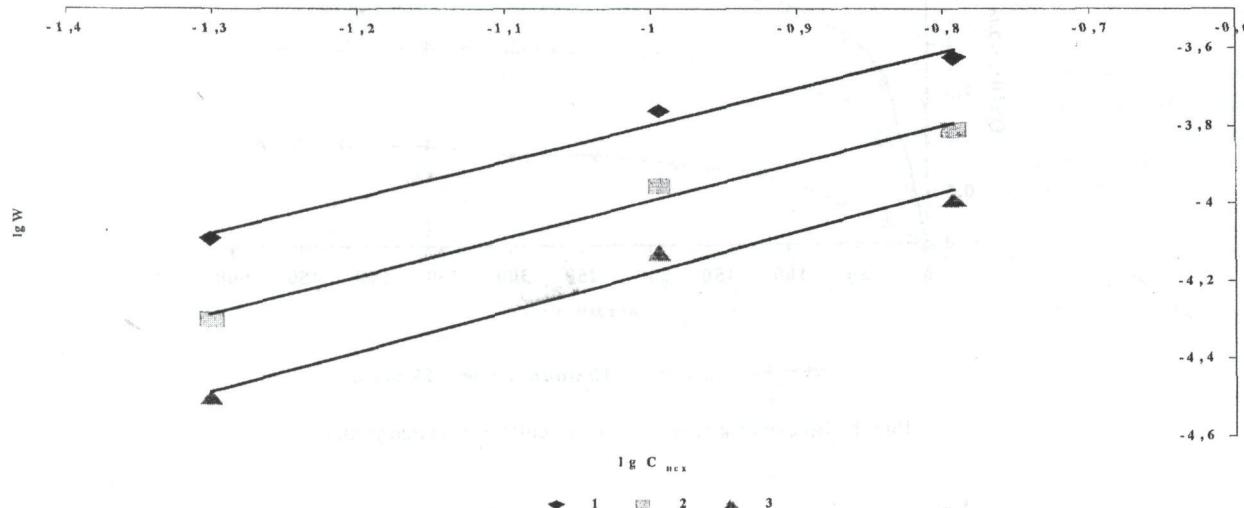


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости реакции от логарифма начальной концентрации урана в растворе:
1 – H_2O_2 ; 2 – NaOH ; 3 – NH_4HCO_3

телей выражаются следующими уравнениями: H_2O_2 $y = 0,9283x - 2,8704$, NaOH $y = 0,9742x - 3,0203$, NH_4HCO_3 $y = 1,0154x - 3,1628$.

Значения мгновенной скорости на начальном участке кинетических кривых приведены в табл. 2–4.

Как видно, эта зависимость выражается прямой линией, наклон которой к оси абсцисс численно равен порядку реакции. В данном случае для всех трех процессов порядок реакции приближается к 1, т.е осаждение протекает по закономерностям реакции первого порядка. Следовательно, для определения константы скорости

реакции можно использовать уравнение формальновой кинетики первого порядка

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_1}. \quad (1)$$

Для определения энергии активации осадительных процессов была исследована зависимость скорости реакции от температуры (рис. 5–7).

Анализ кинетических кривых показывает, что с увеличением температуры скорость осаждения для всех трех случаев возрастает.

Таблица 2. Зависимость извлечения урана перекисью водорода от начальной концентрации урана в растворе и времени осаждения

$C_{\text{исх}} \cdot 10^2$, моль/дм ³	Количество извлеченного металла $Q \cdot 10^2$, моль, при t , мин									$\lg C_{\text{исх}}$	$\lg W$
	30	60	120	180	240	300	360	420	480		
5	0,2	0,4	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	-1,3	-4,09
10	1,0	1,4	1,7	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	-1,0	-3,82
15	1,6	2,1	2,5	2,7	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0	-0,8	-3,60

Таблица 3. Зависимость извлечения урана каустической содой от начальной концентрации урана в растворе и времени осаждения

$C_{\text{исх}} \cdot 10^2$, моль/дм ³	Количество извлеченного металла $Q \cdot 10^2$, моль, при t , мин									$\lg C_{\text{исх}}$	$\lg W$
	30	60	120	180	240	300	360	420	480		
5	0,15	0,22	0,5	1,0	1,25	1,4	1,45	1,5	1,5	-1,3	-4,3
10	0,18	0,25	0,53	1,3	1,5	1,6	1,8	1,8	1,9	-1,0	-4,0
15	0,21	0,51	1,0	1,7	2,0	2,2	2,2	2,2	2,3	-0,8	-3,8

Таблица 4. Зависимость извлечения урана бикарбонатом аммония от начальной концентрации урана в растворе и времени осаждения

$C_{\text{исх}} \cdot 10^2$, моль/дм ³	Количество извлеченного металла $Q \cdot 10^2$, моль, при t , мин									$\lg C_{\text{исх}}$	$\lg W$
	30	60	120	180	240	300	360	420	480		
5	0,2	0,25	0,8	1,0	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4	-1,3	-4,5
10	0,25	0,75	1,4	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	-1,0	-4,2
15	0,5	1,0	2,0	2,2	2,4	2,5	2,5	2,5	2,6	-0,8	-4,0

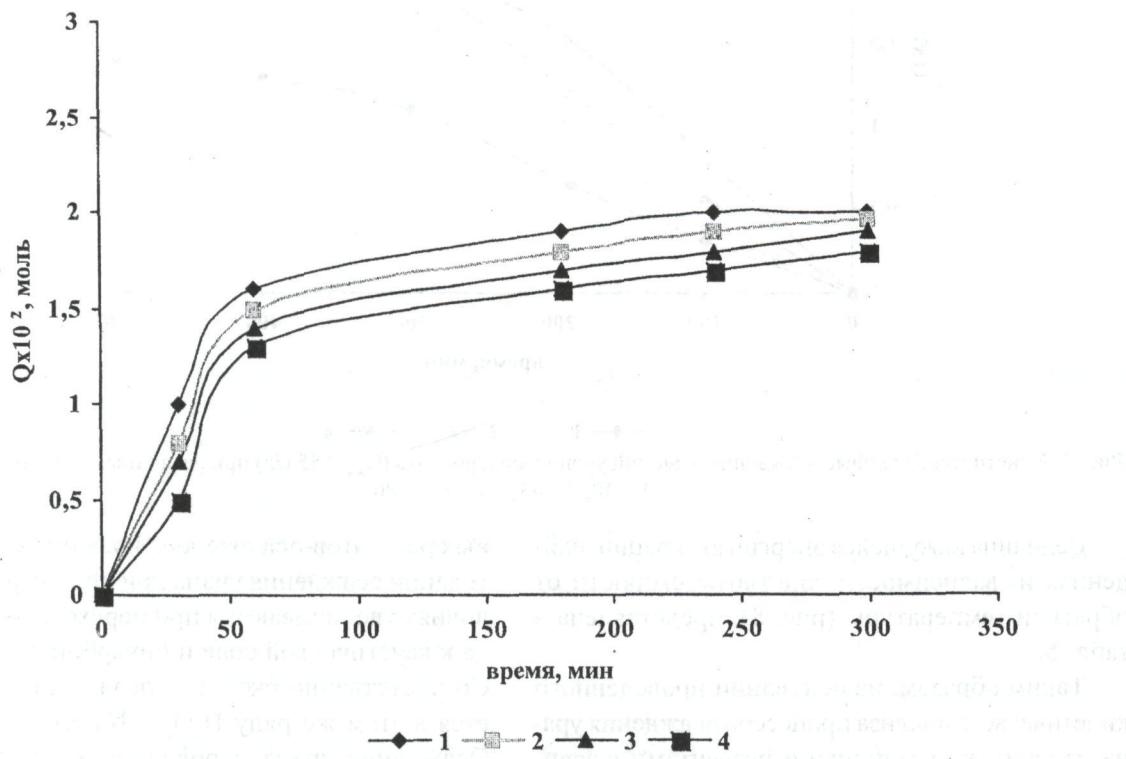


Рис. 5. Кинетические кривые осаждения пероксида урана ($C_{\text{исх}} = 25$ г/л) при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 30; 2 — 20; 3 — 15; 4 — 10

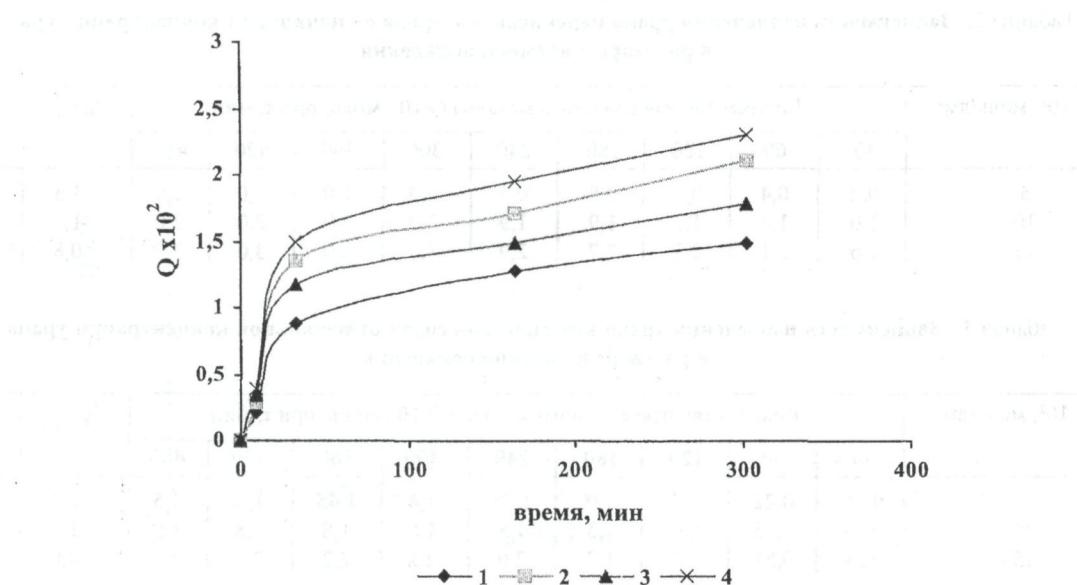


Рис. 6. Кинетические кривые осаждения диураната натрия ($C_{\text{max}} = 25 \text{ г/л}$) при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 30

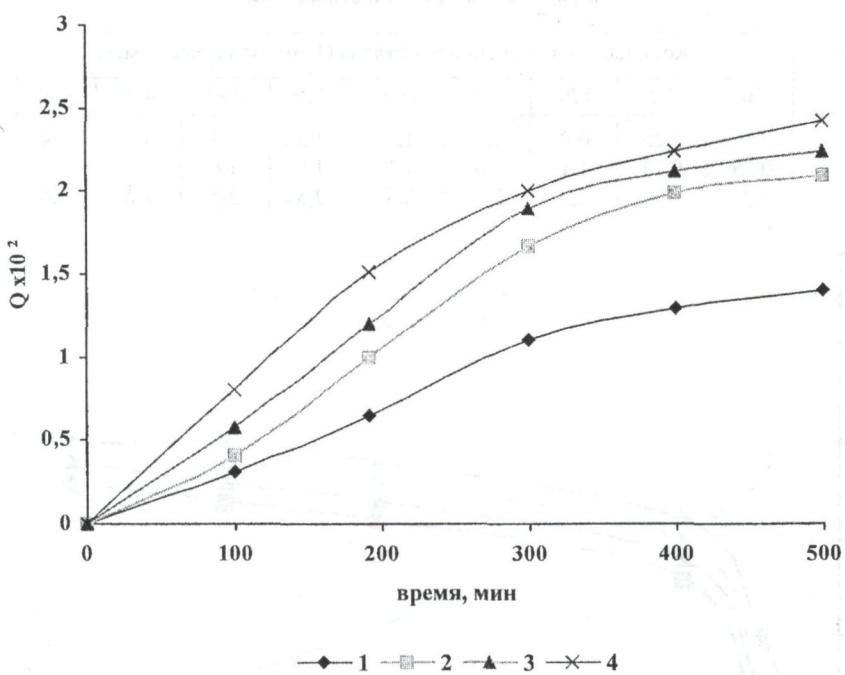


Рис. 7. Кинетические кривые осаждения аммоний уранилтрикарбоната ($C_{\text{max}} = 25 \text{ г/л}$) при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 30; 2 – 45; 3 – 60; 4 – 80

Величина кажущейся энергии активации, найденная из зависимости константы скорости от обратной температуры (рис. 8), представлена в табл. 5.

Таким образом, на основании проведенного кинетического анализа процессов осаждения урана из раствора различными реагентами в зависимости от температуры (283–353 К) и концентрации урана в растворе (0,05–0,15 моль/л) можно судить о различии реакционной способности дан-

ных реагентов-осадителей. Значения энергии активации осаждения урана при прочих равных условиях увеличиваются при переходе от пероксида к каустической соде и бикарбонату аммония. Соответственно скорость осаждения уменьшается в этом же ряду $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{NaOH} > \text{NH}_4\text{HCO}_3$. Осаждение урана пероксидом и каустической содой протекает со значительной скоростью уже при низких температурах. При этом энергия активации пероксидного осаждения значительно

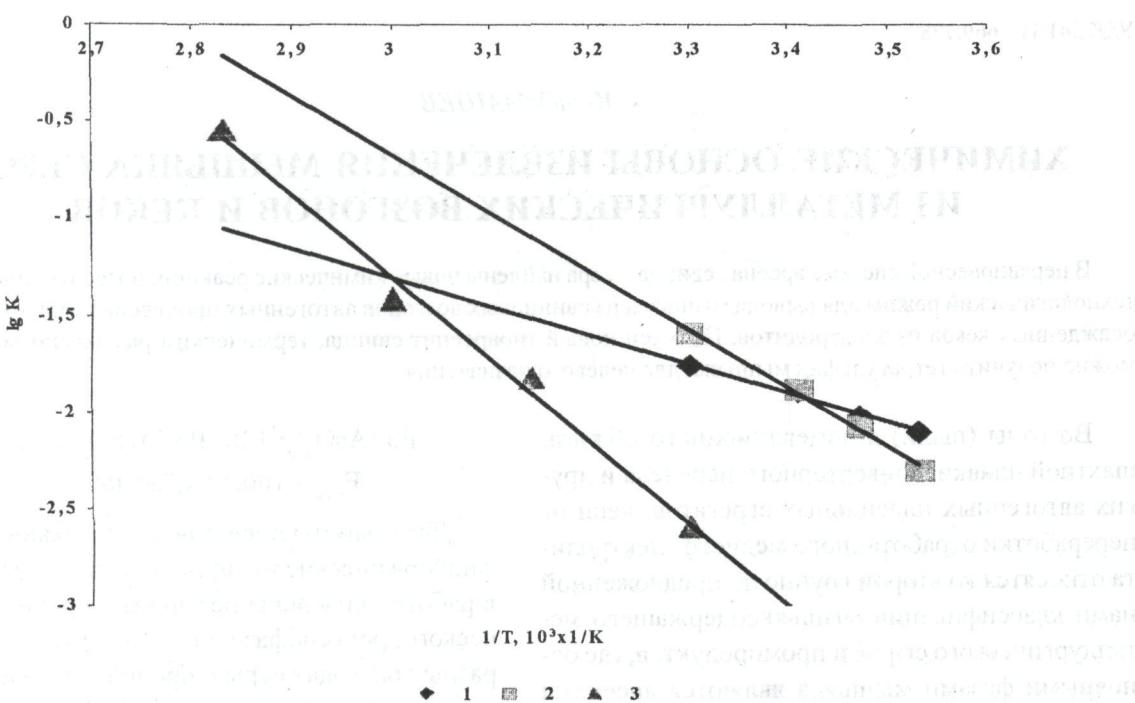


Рис. 8. Зависимость логарифма концентрации от времени процесса: 1 – H_2O_2 ; 2 – NaOH ; 3 – NH_4HCO_3 .

Таблица 5. Кинетические параметры процессов осаждения урана из растворов

Осадитель	T, K	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{Дж/моль}$
H_2O_2	283	7	28290
	288	12	
	293	16	
NaOH	303	28	66471
	283	6	
	288	10	
NH_4HCO_3	293	16	
	303	32	83365
	318	3	
	333	16	
	353	40	
		250	

ниже, чем щелочного. Следовательно, повышение температуры существенно не влияет на осаждение урана пероксидом, и данный процесс целесообразно проводить при комнатной температуре. Карбонатное осаждение, напротив, характеризуется высоким значением энергии активации и требует нагрева реакционной смеси. При 353 K скорость карбонатного осаждения в 10 раз больше, чем скорость двух других исследованных процессов при комнатной температуре.

Полученные кинетические данные осаждения урана различными реагентами дают основу для выбора оптимальных условий осадительного процесса, что позволяет повысить его эффектив-

ность и достигнуть заранее прогнозируемых результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Мельвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., 1975. С. 47.
- Оспанов Х.К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов. Алматы, 1997. С. 195.

Резюме

Нитрат-сульфатты десорбаттан тұндырығыштың өртүрлі реагенттерімен уранды тұндыру процесінің кинетикалық заңдылықтары аныкталды. АО НАҚ «Казатомпром», ТОО «Институт высоких технологий», г. Алматы

Поступила 16.04.2007 г.