

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

SATBAYEV UNIVERSITY

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Садвокасов Байкен Абдадилович

Исследования по селективному извлечению урана
из растворов и пульп

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7M07223 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

SATBAYEV UNIVERSITY

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 669.822(043)

На правах рукописи

Садвокасов Байкен Абдадилович

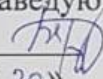
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

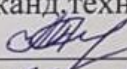
Название диссертации Исследования по селективному извлечению
урана из растворов и пульп

Направление подготовки 7M07223 - Metallurgy and enrichment
полезных ископаемых

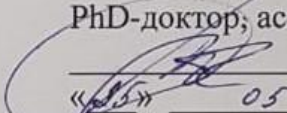
Научный руководитель
Заведующий кафедрой, канд.техн.наук

 Барменшинова М.Б.
« 30 » 05 2022 г.

Рецензент
канд.техн.наук, С.Н.С.

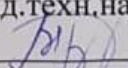
 Шарипова А.С.
« 27 » 11 2022 г.

Нормоконтроль
PhD-доктор; ассистент-профессор

 Дюсенова С.Б.
« 30 » 05 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»
канд.техн.наук

 Барменшинова М.Б.
« 30 » 10 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

SATBAYEV UNIVERSITY

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

7M07223 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»

канд. техн. наук

 Барменшинова М.Б.

« 20 » 01 2022 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Садвокасову Байкену Абдадиловичу

Тема: «Исследования по селективному извлечению урана из растворов и пульп»

Утверждена приказом ректора Университета № 40 от «27» декабря 2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации «01» июня 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: отчеты о научно-исследовательской работе, научно-техническая и патентно-информационная литература, расходные коэффициенты производства

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) теоретические основы процесса получения желтого кека;
- б) изучение сорбционной емкости образцов ионообменных смол Purolite Purofine PFA 600/4740 Cl, Purolite Purofine PFA 460/4783 Cl, Ambersep 4400 Cl, Dowex RPU Cl;
- в) изучение процесса осаждения урана из сернокислых растворов

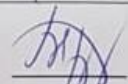
ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	04.02.2022	
Аналитический обзор литературы	27.02.2022	
Методика исследований	21.03.2022	
Экспериментальная часть	07.04.2022	
Заключение	15.05.2022	

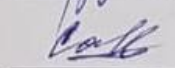
Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование раздела	Консультанты И.О.Ф (уч.степень,звание)	Дата подписания	подпись
Введение	Барменшинова М.Б. к.т.н., зав.кафедрой	04.02.2022	
Аналитический обзор литературы		27.02.2022	
Методика исследований		21.03.2022	
Экспериментальная часть		07.04.2022	
Заключение		15.05.2022	
Нормоконтролер	Дюсенова С.Б. доктор PhD, ассистент-профессор	25.05.2022	

Научный руководитель

 Барменшинова М.Б.

Задание принял к исполнению обучающийся

 Садвокасов Б.А.

Дата

«20» Января 2022 г.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 56 страниц машинописного текста, включающего 13 рисунков, 11 таблиц, 27 библиографических источников и приложений.

В диссертационной работе представлены результаты проведенных исследований по изучению сорбционной переработки продуктивных растворов, осаждению урана из растворов с применением различных видов ионнообменных смол.

В работе приведены результаты критического анализа информационно-патентных источников о состоянии сырьевой базы урана в Казахстане и физико-химических основ процессов выщелачивания урановых руд, в том числе подземного выщелачивания. Подробно описаны химизм и влияние факторов в различных способах осаждения урана из продуктивных растворов и получения химического концентрата.

В работе также приведены результаты экспериментальных исследований по изучению свойств ионообменных смол, подходящих исходных веществ и продуктов; изучению процесса осаждения урана из продуктивных сернокислых растворов; изучению влияния факторов на химический состав желтого кека; изучение влияния pH раствора и содержание железа на качество желтого кека.

АНДАТПА

Диссертация 56 беттен тұратын түсіндірмелік жазбадан тұрады, оның ішінде 13 сурет, 11 кесте, 27 библиографиялық деректер мен қосымшалар бар.

Диссертацияда құрамында уран бар ерітінділерден сары кекті кристалдау және тұндыру процесіне түйіршіктік құрамының, ерітінділердің рН және қоспалардың әсері туралы зерттеулер нәтижелері келтірілген.

Жұмыста ақпараттық-патенттік дереккөздерге сүйене отырып Қазақстандағы уранның шикізат базасының жай-күйі туралы, уран кендерін сілтілеудің физика-химиялық негіздері, оның ішінде жерасты шаймалау туралы сыни талдау жасалды. Өнімді ерітінділерден уранды тұндыру және химиялық концентратын алуға ранапған әртүрлі әдістердің химизмі мен әсер ететін факторлар толығымен сипатталды.

Сонымен қатар, жұмыста құрамында уран бар ерітінділерден сары кекті кристалдау және тұндыру процесіне түйіршіктік құрамының, ерітінділердің рН және қоспалардың әсерін анықтау бойынша эксперименталды зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Алынған нәтижелер негізінде болжамды техникалық-экономикалық нәтиже анықталады.

ANNOTATION

The dissertation consists of 56 pages of typewritten text, including 13 figures, 11 tables, 27 bibliographic sources and applications.

The dissertation presents the results of studies on the influence of particle size distribution, pH of solutions and impurities on the crystallization and precipitation of yellow cake from uranium-containing solutions.

The paper presents the results of a critical analysis of information and patent sources on the state of the uranium raw material base in Kazakhstan and the physicochemical basis of the processes of leaching of uranium ores, including underground leaching. The chemistry and the influence of factors in various methods for the deposition of uranium from productive solutions and the production of chemical concentrate are described in detail.

The paper also presents the results of experimental studies on the effect of particle size distribution, pH of solutions and impurities on the crystallization and precipitation of yellow cake from uranium-containing solutions. Based on the results obtained, the estimated technical and economic effect is determined.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Аналитический обзор	11
1.1 Анализ современного состояния технологий селективного извлечения урана из растворов и пульп, полученных при ПСВ урана	11
1.2 Сорбционное извлечение урана	15
1.2.1 Классификация ионитов	15
1.2.2 Общие требования	17
1.2.3 Основные требования к ионитам применяемым в технологии подземного скважинного выщелачивания	19
1.2.4 Основные закономерности сорбционного процесса	22
1.2.5 Сорбционное извлечение урана из карбонатных сред	24
1.2.6 Сорбционное извлечение урана из сернокислотных сред	24
1.2.7 Оборудование применяемое в процессе сорбции	27
1.3 Осаждение урана из растворов	31
1.3.1 Осаждение урана аммиачными растворами	32
1.3.2 Осаждение урана едким натром	32
1.3.3 Факторы влияющие на показатели осаждения	34
1.4 Характеристика жёлтого кека	36
2 Объект и методы исследования	37
2.1 Основная информация о технологической схеме перерабатывающего комплекса «Торткудук» СП КАТКО	37
2.2 Методы анализов использованных при выполнении исследований	39
2.3 Методика проведения исследований по тестированию новых сорбентов на продуктивных и стандартных растворах	39
2.4 Метод щелочной репульпации фосфатных концентратов	48
3 Заключение	54
5 Список использованной литературы	55

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На сегодняшний день на предприятиях АО «НАК Казатопром» технологии добычи и переработки урана являются дешевыми, но не совершенными, что требует всестороннего изучения и выработки стабильности технологических процессов и регламентов переработки урановых растворов. На разных рудниках за счет выработки технологических блоков падает содержание урана в продуктивных растворах, что в свою очередь приводит к повышенному расходу химических реагентов в процессе выщелачивания урана в руде, десорбции урана с ионообменных смол и на стадии осаждения. Исследования гидromеталлургических процессов выщелачивания, сорбции, осаждения и т.д являются всегда актуальными в процессе добычи минерального сырья.

Необходимость в изучении физико-химических свойств различных сорбентов обусловлена тем, что при использовании в процессе сорбции урана из сернокислых растворов ионообменных смол, они должны соответствовать требованиям, предъявляемым добывающим предприятиям. При переработке продуктивных растворов, товарных десорбатов, возникает и множество других проблем. Одной из таких проблем является, присутствие нежелательных примесей в товарном десорбате. Основными такими примесями являются, двух и трехвалентное железо Fe^{2+} Fe^{3+} , а также Ca, Mg, Al, As, Sb и др. Таким образом, это позволяет утверждать, что исследования по подбору ионитов и условий осаждения урана являются актуальными.

Цели и задачи исследований. Цель исследований - разработка оптимальных технологических режимов селективного извлечения урана из растворов и пульп в процессе сорбции и осаждения урана из продуктивных сернокислых растворов с получением товарной продукции в виде желтого кека.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи: изучение сорбционных и десорбционных свойств новых ионообменных смол на продуктивных растворах; изучение процесса осаждения урана из продуктивных сернокислых растворов; изучение влияния факторов на химический состав желтого кека; исследование процесса очистки раствора от ионов железа и изучение влияния pH раствора и содержание железа на качество желтого кека.

Объектом исследования является процесс сорбции и осаждения урана из продуктивных растворов казахстанско-французского совместного предприятия ТОО «СП КАТКО».

Научная новизна заключается в том, что впервые был использован метод щелочной репульпации при извлечении урана, а также изучены сорбционные и десорбционные свойства новых смол Purolite Purofine PFA

460/4783 Cl, Ambersep 4400 Cl, Dowex RPU Cl на продуктивных растворах в условиях СП «Катко» АО «НАК «Казатомпром».

Практическая значимость полученных результатов заключается в совершенствовании процесса осаждения урана из сернокислых растворов в виде желтого кека (или товарного уранового концентрата), так как примеси железа, кремния и др. снижают его качество и тем самым он реализуется на экспорт по низкой цене. Для получения желтого кека (диураната аммония) высокого качества и повышения рентабельности производства необходимо изучить метод щелочной репульпации при извлечении урана, а также изучить сорбционные и десорбционные свойства новых смол Purolite Purofine PFA 460/4783 Cl, Ambersep 4400 Cl, Dowex RPU Cl на продуктивных растворах.

1 Аналитический обзор

1.1 Анализ современного состояния технологий селективного извлечения урана из растворов и пульп, полученных при ПСВ урана

Мировыми лидерами по добыче урана являются Республика Казахстан, Канада, Австралия, Российская Федерация, Нигер, Намибия. Причем скважинное подземное выщелачивание широко применяется на предприятиях Казахстана, России и Австралии. Также метод распространен в США, Китае, Индии. Канада отдает предпочтение традиционному шахтному методу.

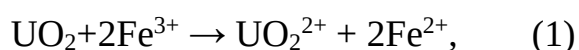
Республика Казахстан как указывалось выше, в настоящее время находится на первом месте по добыче урана в мире, большинство из которого также получают методом ПСВ, 2019 году этот показатель составил 22,808 тысяч тонн в год, что составляет 41,66% от всей мировой добычи.

Процесс выщелачивания должен обеспечить высокое извлечение (не менее 90-93%) урана из руд, содержащих его 0,1 %, а из обогащённых руд извлечение урана должно составлять около 98%. При выщелачивании желательнее обеспечить полное отделение урана от ванадия, тория, фосфора, редкоземельных металлов и других примесей, последующее отделение которых усложняет технологический передел.[1]

Для выщелачивания урана применяют два основных способа: кислотный, и карбонатный. В обоих случаях уран оказывается в растворе в шестивалентном состоянии или комплексно связанного уранил-иона. Отсюда, необходимость окисления урана до шестивалентного, если он в той или иной степени представлен в перерабатываемом материале четырёхвалентной формой. В качестве определяющей характеристики при выборе реагента-окислителя служит величина его окислительно-восстановительного потенциала. В идеальных условиях окисление четырёхвалентного урана в кислом растворе возможно любыми окислителями, потенциал которых по отношению к нормальному водородному электроду превышает +0,33 В, в щелочной среде даже очень слабые окислители должны оказаться действенными. Окислять четырёхвалентный уран способно трёхвалентное железо. Весьма заманчиво также окисление урана кислородом, иногда при повышенном давлении и температуре. Выбор способа зависит от ряда условий технологического и экономического характера, но главным фактором в обоих способах является минеральный состав руды. Процесс выщелачивания обычно осуществляют 10%-ными растворами кислот или соды при 70-80°C. [27]

Кислотное выщелачивание нашло в мировой практике переработки урановых руд наибольшее применение. Самой дешёвой является серная кислота, поэтому большинство предприятий используют её. Расход серной кислоты колеблется в пределах 30-100 кг/т руды. Концентрация используемой кислоты всегда различная и зависит от химического и минерального состава руды и от того, в виде каких минералов содержится в

ней уран. Для легко вскрываемых минералов породы остаточная кислотность поддерживают около $pH=1,5\div1,8$; при этой же кислотности извлекают уран из сернокислотных маточных растворов с помощью ионитов. В случае трудно вскрываемых минералов урана конечная кислотность должна быть выше: $pH = 0,5\div0,7$. При благоприятном минеральном составе руды разбавленными кислотами удаётся перевести в раствор до 90-95% и более урана. Разбавленные кислоты хорошо разлагают все вторичные минералы урана: ванадаты, арсенаты. Фосфаты, силикаты и сульфаты урана. Оксидные минералы - уранинит, настуран и черни, также легко выщелачиваются растворами минеральных кислот в присутствии окислителей. В качестве эффективных окислителей наряду с другими используются дешёвый природный пирролюзит (MnO_2), а также технические хлораты калия или натрия. Установлено, что эффективность действия этих окислителей повышается в присутствии ионов железа, обычно содержащихся в сернокислых щелоках, вследствие растворения минералов железа, а также растворения частиц железа, натёртых при измельчении руды в стальных мельницах. Механизм окисления диоксида урана можно представить следующими реакциями:



Расход окислителя колеблется в пределах 1-2,5 кг на 1т руды в зависимости от соотношения трёх- и двухвалентного железа. Двухвалентное железо должно быть полностью окислено. Выщелачивание кислотами невыгодно применять к рудам, которые содержат большие количества карбонатов (кальцита, сидерита, одохрозита, доломита, магнезита), что сильно повышает расход серной кислоты. В этих случаях целесообразней применять щелочные методы или необходимо карбонаты предварительно удалить флотацией.[2]

Для обеспечения хорошего извлечения урана из углей, асфальтита и других органических веществ иногда применяют обжиг без добавок или обжиг с добавкой поваренной соли. Окислительный обжиг руды, проводимый при температуре 600-800°C применяется с целью удаления органических составляющих из сырья, окисления сульфидов, удаления мышьяка, частичного или полного разложения карбонатов и «пассивирования» оксидов железа (прокалённые оксиды железа медленно растворяются в кислотах). Это облегчает проведение кислотного выщелачивания, так как в присутствии сульфидов и карбонатов наблюдается вспенивание, связанное с выделением CO_2 и H_2S . С. Для глинистых урановых

руд иногда применяют предварительное прокаливание при температуре 500-600°C с целью улучшения сгущения и фильтрации пульп. Выщелачивание производят на холоду или при подогреве пульпы до температуры 40-50°C. При более высоких температурах существенно увеличивается расход серной кислоты на растворение минералов пустой породы. Для разложения тантало-ниобатов, титанатов, а также циркониевых и некоторых редкоземельных минералов, содержащих уран, применяют крепкую серную кислоту.[10]

На практике кроме подземного, для выщелачивания урана кислотными растворами применяют перколяторы с фильтрующим дном или аппараты с механическим и воздушным перемешиванием. В заводских условиях во избежание сильной коррозии аппаратуры выщелачивание ведут без нагрева либо подогревают пульпу не выше 40°C. В таких условиях выщелачивание при интенсивном перемешивании длится 16-48 часов, а выщелачивание без специальной добавки окислителя до 72 часов. Кислые пульпы обычно поступают на классификаторы или гидроциклоны, где отделяются пески. Последние направляют на промывку путём противоточной декантации или путём проведения ряда операций репульпация-флотация на барабанных фильтрах. Сливы классификаторов, содержащие тонкие взвеси, большей частью медленно отстаиваются, а образующиеся илистые осадки трудно фильтруются. Для улучшения фильтрации применяют предварительный обжиг руды, а также реагенты-коагулянты (раствор столярного клея, технической желатины, добавляемых в количествах 100-200 г на тонну илов). При отделении таких взвесей сгущением применяют схемы противоточной декантации в несколько ступеней. Сгущение проводится в одноярусных или двух и трёхярусных сгустителях, изготовляемых из дерева или из стали с защитной гуммировкой. Для контрольной фильтрации осветлённых сливов сгустителей или растворов после основной фильтрации применяют рамные вакуум-фильтры, фильтр-прессы, песочные осветители.

В практике для выделения урана из растворов (в некоторых случаях - пульп), полученных при выщелачивании, используются: химическое осаждение, ионообменные процессы, экстракция. При этом уран осаждается в виде диураната натрия и фосфата четырёхвалентного урана.

Достаточно полное выделение диураната натрия достигается при $\text{pH} \geq 11$. Практические концентрации NaOH доводят до - 5 г/дм³.

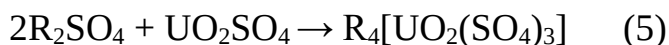
Способ предварительного разрушения карбонатного комплекса кислотой обеспечивает несколько более полное выделение урана из растворов, однако он в настоящее время мало используется.

В качестве восстановителей применяют гидросульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), железную стружку, алюминиевый порошок, цинковую амальгаму. Обычно используют железную стружку как более дешёвый восстановитель. Восстановление производится в слабокислой среде. [26]

При обработке полученного осадка фосфатов раствором с добавкой окислителя (обычно перманганат) уран окисляется и извлекается в раствор в

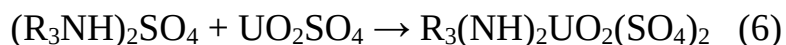
виде карбонатного комплекса. Из раствора затем может быть выделен диуранат натрия. При этом получают осадки диураната натрия, содержащие 60-65% урана, при общем извлечении урана из раствора 90-95%.

Извлечение урана из кислых растворов методом ионного обмена основана на адсорбции анионных сернокислых комплексов урана на сильноосновных анионообменных смолах и последующей десорбции путем вымывания (элюирования) ионов урана подкисленными растворами солей. При этом происходит очистка урана от большинства примесей: из сернокислых растворов смолами не поглощаются четырехвалентный ванадий, алюминий, марганец, двухвалентное железо, щелочные и щелочно-земельные металлы. Трехвалентное железо образует непрочные комплексные анионы типа $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$ и $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, которые поглощаются смолой в незначительной степени. Наиболее эффективными анионитами для извлечения урана являются сильно основные смолы, содержащие четвертичные аммониевые функциональные группы, которые большей частью получают в результате аминирования хлорметилированного стиролдивинилбензольного сополимера. Наиболее вероятный механизм процесса сорбции состоит в первоначальном обмене ионов NO_3^- или Cl^- на ионы SO_4^{2-} (т. е. в переводе смолы в SO_4^{2-} форму) и последующем присоединении и UO_2SO_4 к адсорбированным ионам SO_4^{2-} с образованием комплексных анионов:

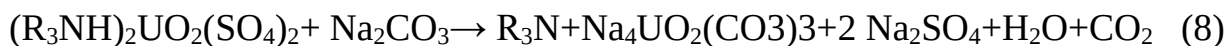


В разбавленных слабокислых растворах (концентрация урана ~ 2 г/дм³, pH < 2) уран адсорбируется на смоле только в виде анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. Анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ на смоле практически нет. Условия для их образования создаются лишь при повышенных концентрациях урана и низких pH. Ионный обмен осуществляется в двух вариантах: при неподвижном анионите, помещённом в колонку, через которую пропускается хорошо осветлённый раствор и при подвижном крупнозернистом анионите, вносимом непосредственно в пульпу. Преимущества второго метода, который называют «безфилтрационным», состоят в исключении операций полного осветления растворов.[8]

Методы экстракционного извлечения урана в последние годы стали широко использовать для извлечения урана из растворов, получающихся при выщелачивании бедных урановых руд. Механизм экстракции урана можно представить по схеме:



Экстракция эффективно протекает из растворов со значением pH выше 3. Реэкстракция урана легко осуществляется контактом органической фазы с растворами нитратов, хлоридов или соды:



Для экстракции используют либо различные типы колонных аппаратов (колонны с насадкой, с перфорированными тарелками, пульсирующие экстракторы), либо экстракторы с механическим перемешиванием фаз (смесители-отстойники, экстракторы насосно-смесительного типа и т.д.).

1.2 Сорбционное извлечение урана

1.2.1 Классификация ионитов

Используемые в сорбционной технологии ионообменные материалы можно классифицировать по их структуре и свойствам на ряд групп или классов.

По структуре иониты делятся -на гелевые и пористые.

Гелевые иониты характеризуются большей объемной обменной емкостью, чем пористые, но уступают им по осмотической стабильности, механической прочности. Представители гелевых ионитов - аниониты АМ, АМП, ВП-1А, ВП-3А.

Пористые иониты характеризуются высокой набухаемостью, лучшими кинетическими свойствами, менее подвержены отравлению органическими ионами. Представители - АМ-п, АМП-п, ВП-1Ап и др.

По характеру обмена ионов - на анионообменные, катионообменные и комплексообразующие иониты.

Анионообменные иониты (аниониты) имеют в своем составе анионообменные функциональные группы: $-NH_2$; NH_2 или N . Аниониты в результате реакции ионного обмена способны извлекать из технологических сред полезные компоненты, находящиеся в виде комплексных анионов. Конкурентами являются обычные анионы- нитрат-, хлорид-, сульфат-, бисульфат-ионы и др. Причем, конкурирующее действие их характеризуется разной степенью сродства к сорбенту.

Аниониты (сильноосновные, слабоосновные -с различной матрицей - полистирольные, полигетероциклические, полиакриловые) являются самым обширным классом ионообменных материалов.

Катионообменные иониты (катиониты) имеют в своем составе катионообменные группы: $-OH$, $-COOH$ или $-SO_3H$. Катиониты в результате

реакции ионного обмена способны извлекать из технологических сред полезные компоненты, находящиеся в виде катионов. Поэтому катиониты обладают меньшей селективностью по отношению к извлекаемому компоненту, чем аниониты. Однако, несмотря на это, катиониты широко используются в гидрометаллургии редких и цветных металлов, в водоподготовке, при извлечении ценных элементов из сточных вод и т. д.

Катиониты (сульфатные, фосфатные, карбонатные с полистирольной и полиакриловой матрицей), достаточно широкий класс ионообменных материалов.

Комплексообразующие иониты (амфолиты) имеют в своем составе функциональные ионообменные группы двух типов- анионообменные и катионообменные.

Амфолиты способны извлекать из технологических сред полезные компоненты, находящиеся как в анионной, так и в катионной форме, например, уран. Широко используются при ионообменном извлечении ванадия, вольфрама, платиновых, цветных и редких металлов. Амфолиты, также как аниониты и катиониты, могут иметь полистирольную, полигетероциклическую или полиакриловую матрицы.

Согласно научной классификации академика Б.Н. Никольского иониты разделяют на четыре класса, каждый из которых включает в себя как катиониты, так и аниониты.[3]

К первому классу относятся иониты, проявляющие свойства сильных кислот (катиониты) или сильных оснований (аниониты). Характерной особенностью их является то, что обменная емкость их по отношению к различным извлекаемым ионам максимальна и постоянна в широком интервале значений pH среды. Основные представители этого класса – сульфостирольный катионит КУ-2 и аналогичные ему катиониты американского производства IRA-120 и Дауэкс-50. Сильноосновные аниониты являются сополимерами стирола и дивинилбензола с четвертичными аминогруппами- АМ, АМП. IRA-400, Дауэкс-1 или сополимерами винилпиридина и дивинила -ВП-1Ап, ВП-3Ап.

Ко второму классу относятся иониты, проявляющие свойства слабых кислот (катиониты) и слабых оснований (аниониты). Обменная емкость их по отношению к извлекаемым ионам максимальна только при определенном значении величины pH рабочей среды- высоком для катионитов и низком для анионитов. К этому классу относятся ионит СГ-1, аниониты АН-2ф, ЭДЭ-10п, ВП-1п и др.

К третьему классу относятся иониты, проявляющие свойства смеси сильной и слабой кислот (катиониты) и смеси сильного и слабого основания (аниониты). Характерной особенностью их является наличие двух предельных значений обменной емкости для низкой и высокой величины pH рабочей среды.

К четвертому классу относятся иониты, проявляющие свойства смеси многих кислот (катиониты) и смеси многих оснований (аниониты). Характерной особенностью их является постепенное увеличение обменной емкости по отношению к извлекаемым ионам по мере увеличения значения рН среды.[11]

1.2.2 Общие требования

Учитывая длительное время использования ионитов в технологическом процессе, они должны удовлетворять многим требованиям:

- 1 Полная нерастворимость ионитов в воде и водных растворах.
- 2 Высокая химическая стойкость в растворах солей, кислот, оснований, окислительно-восстановительной среде, при резкой смене среды.
- 3 Наличие достаточно высокой обменной емкости и селективности по извлекаемому компоненту.
- 4 Высокая механическая прочность зерен ионита, учитывая
- 5 возможность использования его в условиях абразивного действия рудных пульп.
- 6 Высокая осмотическая устойчивость ионита и достаточно высокий коэффициент набухаемости для обеспечения диффузионных процессов при ионном обмене.
- 7 Оптимальный гранулометрический состав, обеспечивающий высокую кинетику извлечения ценного компонента с учетом эффективности использования дренажных устройств, и целый ряд других требований (влажность, насыпной вес и др.).

Иониты в зависимости от гранулометрического состава выпускают двух классов: класс «А» - размер зерен от 0,63 до 1,6 мм и класс «Б» - размер зерен от 0,315 до 1,25 мм. Кроме того, в зависимости от конкретных ионообменных свойств и физико-химических характеристик иониты выпускаются первым и вторым сортами.

Ионит от изготовителя к потребителю поступает партиями. Партией считается количество ионита одной марки, однородного по своим качественным показателям и сопровождаемое одним документом о качестве, содержащим:

- наименование и марку ионита;
- наименование предприятия-изготовителя;
- номер и количество мест в партии;
- дату изготовления;
- массу брутто и нетто партии;

результаты проведенных испытаний или подтверждение о соответствии партии ионита требованию утвержденного стандарта или технических условий.

Для контроля соответствия качества ионита данной партии нормированным требованиям изготовитель отбирает и поставляет среднюю пробу. При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ проб, отобранных от удвоенного количества мест той же партии.

В случае необходимости производят арбитражные анализы в другой, определенной совместно изготовителем и потребителем, организации.

8 Высокая химическая стойкость в растворах солей, кислот, оснований, окислительно-восстановительной среде, при резкой смене среды.

9 Наличие достаточно высокой обменной емкости и селективности по извлекаемому компоненту.

10 Высокая механическая прочность зерен ионита, учитывая

11 возможность использования его в условиях абразивного действия рудных пульп.

12 Высокая осмотическая устойчивость ионита и достаточно высокий коэффициент набухаемости для обеспечения диффузионных процессов при ионном обмене.

13 Оптимальный гранулометрический состав, обеспечивающий высокую кинетику извлечения ценного компонента с учетом эффективности использования дренажных устройств, и целый ряд других требований (влажность, насыпной вес и др.).

Иониты в зависимости от гранулометрического состава выпускают двух классов: класс «А» -размер зерен от 0,63 до 1,6 мм и класс «Б» -размер зерен от 0,315 до 1,25 мм. Кроме того, в зависимости от конкретных ионообменных свойств и физико-химических характеристик иониты выпускаются первым и вторым сортами.

Ионит от изготовителя к потребителю поступает партиями. Партией считается количество ионита одной марки, однородного по своим качественным показателям и сопровождаемое одним документом о качестве, содержащим:

- наименование и марку ионита;
- наименование предприятия-изготовителя;
- номер и количество мест в партии;
- дату изготовления;
- массу брутто и нетто партии;
- результаты проведенных испытаний или подтверждение о соответствии партии ионита требованию утвержденного стандарта или технических условий.

Для контроля соответствия качества ионита данной партии нормированным требованиям изготовитель отбирает и поставляет среднюю пробу.

При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ проб, отобранных от удвоенного количества мест той же партии.

В случае необходимости производят арбитражные анализы в другой, определенной совместно изготовителем и потребителем, организации.

1.2.3 Основные требования к ионитам, применяемым в технологии переработки продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания урана

Основные требования к ионитам, как регламентируемые соответствующими стандартами или техническими условиями, так и нерегламентируемые, практически одинаковы для всех ионообменных процессов. Это- механическая прочность, гранулометрический состав, массовая доля влаги, удельный объем ионита (набухаемость), насыпная плотность, емкость ионита по урану, полная обменная емкость по хлор-иону термостойкость, химическая устойчивость ионитов.

Принципиальным отличием продуктивных урановых растворов ПСВ от урановых растворов и пульп, получающихся в процессе переработки силикатных руд, является практическое отсутствие твердых рудных взвесей, низкий солевой состав раствора, низкая кислотность и сравнительно низкая концентрация урана в растворах (30...70 мг/л), что позволяет с высокой экономической эффективностью перерабатывать продуктивные растворы ионообменным способом.

1) Механическая прочность

Экономичность ионообменного процесса во многом определяется потерями ионита в результате его химического и механического износа. Химический износ обусловлен воздействием процесса многократной смены химической среды в цикле сорбция-десорбция урана. Механический износ обусловлен истиранием ионита при перемещении его по стадиям технологического процесса с использованием транспортирующих и разделяющих устройств.

Совместно с мельчайшими частицами ионита, образующимися в процессе износа, теряется и сорбированный ими уран.

Для гелевых ионитов нормированная механическая прочность ионита класса «А» в зависимости от сорта составляет 97...85 %.

Для пористых анионитов нормированная механическая прочность в зависимости от марки ионита, сорта и класса составляет 97...85 %.

2) Гранулометрический состав

Важность величины зерна для обеспечения оптимальных условий работы ионита весьма очевидна.

Скорость ионного обмена, насыщение ионита по урану и связанный с ним расход химических реагентов на регенерации, величина загрузки ионита в технологический процесс, гидравлическое сопротивление в аппаратах, потери

ионита при транспортировке его в технологическом процессе с использованием разделительных устройств, стоимость сорбентов разного класса и т. д. Все эти важные технико-экономические показатели необходимо учитывать при выборе класса крупности ионита для конкретного производства, так как часть этих свойств характерна для мелкого зернения ионита, часть - для крупного.

Для гелевых ионитов в воздушно-сухом состоянии размер зерен для класса «А» составляет 0,63...1,6 мм, для класса «Б» 0,315...1,250 мм. Массовая доля рабочей фракции составляет от 96 до 85 % в зависимости от марки ионита, его сорта и класса.

Для пористых ионитов класса «А» и «Б» размер зерен составляет 0,63...2,0 мм и 0,315...1,25 мм, соответственно, при массовой доле рабочей фракции от 95 % до 80 % в зависимости от марки, сорта и класса ионита.

3) Массовая доля влаги

Этот показатель физико-химической характеристики ионита необходим:

а. при расчете стоимости приобретенного ионита, если его цена установлена изготовителем с учетом фактической влажности;

б. для определения правильности изготовления, транспортировки и хранения ионита;

с. при управлении процессом перемещения ионита в технологической цепочке с учетом количества перемещаемого с ним урана.

Для всех типов применяемых анионитов массовая доля влаги составляет 30...70 %.

4) Удельный объем ионита (набухаемость)

Полимерные иониты представляют собой аморфные полимеры с сетчатой структурой. Присутствие в макромолекулах ионогенных групп придает полимеру гидрофильность. Поскольку цепочки полимера в ионитах «сшиты» друг с другом в пространственную сетку, водный раствор вызывает только набухание ионита, величина которого определяется структурой полимера, типом и концентрацией ионогенных групп и составом рабочего раствора.

По сути дела извлечение из рабочего раствора ценных ионов на ионит является реакцией ионного обмена, сопровождаемое строго эквивалентным вытеснением подвижных ионов ионитов. Скорость установления ионообменного равновесия определяется степенью ионизации ионита в данной среде и скоростью диффузии ионов в растворе и в зернах ионита. С повышением степени набухания ионита (равно как и с понижением размера зерен ионита) скорость установления обменного равновесия повышается. В набухающих и сильно ионизированных ионитах процесс замещения всех подвижных ионов длится первые секунды, что дает возможность извлекать из раствора полезные ионы динамическим методом с большой скоростью подачи

исходного раствора через слой ионита при малом времени контакта ионита и исходного раствора.[12]

Таким образом, набухаемость ионита является важным фактором кинетики сорбции урана. Кроме того, удельный объем набухшего ионита учитывается при расчете необходимого объема рабочих аппаратов.

Для гелевых ионитов удельный объем набухшего ионита составляет 3,0-0,3 см³/г.

Для пористых, в зависимости от марки, сорта и класса ионита - 3,3...4,0 см³/г (не более).

5) *Насыпная плотность* Насыпную плотность определяют как общую массу ионита объемом 1 см³, включающего в себя собственный объем полимера, объем пор внутри его гранул и свободный объем между ними. Этот показатель учитывается при определении величины объема, занимаемого ионитом в технологических аппаратах, при определении количества ионита, загружаемого в аппараты или перемещаемого между аппаратами в технологической цепочке.

Из статистических данных по определению насыпной плотности разных ионитов эта величина составляет 0,7...0,8 г/см³.

6) *Емкость ионита по урану, полная обменная емкость по хлор-иону* Обменная емкость по урану при сорбционной переработке продуктивных растворов ПСВ является одним из определяющих факторов эффективности добычи урана методом ПСВ. Обменная емкость рабочих ионитов зависит от концентрации урана в продуктивных растворах, солевого состава и кислотности растворов, аппаратного оформления сорбционного процесса, способа десорбции урана и регенерируемости ионита, гранулометрического и химического состава рабочих ионитов и т. д. Поэтому, получаемая в практических условиях обменная емкость не может служить стандартным мерилем качества свежего ионита, а является оценкой применимости его для переработки продуктивных растворов в конкретных условиях.

Применяемая на практике стандартная оценка емкости ионита из растворов с содержанием урана 1,0 г/л является также относительной. Необходимо разработать стандарт на продуктивный раствор ПСВ (концентрация урана, солевой состав, кислотность, рН и пр.), на котором и определять обменную емкость по урану (статическую и динамическую) свежепоставляемых сорбентов с целью определения их практической применимости.

До этого единственным нормированным мерилем сорбционных свойств свежепоставляемых ионитов может служить полная обменная емкость по хлор-иону, определяемая содержанием всех активных групп.

Для гелевых ионитов полная обменная емкость (ПОЭ) по хлор-иону составляет не менее 3,0...3,1 мг-экв/г. Для пористых, в зависимости от марки, сорта и класса сорбента, 2,7...4,8 мг-экв/г. (не менее).

7) Термостойкость

Скорость ионного обмена в меньшей мере зависит от температуры, чем скорость химической реакции. поскольку, как правило, ионообменные процессы протекают при температуре окружающей среды, исключая минусовую. Однако превышение допустимой предельной температуры может привести к ускоренному разрушению ионитов. Для сильноосновных монофункциональных анионитов типа АВ-17, Дауэкс-1, Дауэкс-2, Пермутит S, Амберлит А-400, Дайайон SA-100 температурный предел использования составляет 40...70 °С. Для слабоосновных анионитов Вофатит М, Амберлайт, IRA-400. Вофатит N и др. температурный предел составляет 60...90 °С. Эти данные необходимо учитывать при поступлении свежих ионитов.

8) Химическая устойчивость ионитов

Применяемые в промышленной практике высокомолекулярные синтетические иониты должны обладать высокой химической устойчивостью в разных технологических средах, характеризующихся различной кислотностью, щелочностью, окислительной средой. В большинстве случаев в процессе синтеза ионитов образуются некоторые количества низкополимерных веществ, обладающих меньшей химической устойчивостью. Поэтому в перечень нормированных показателей качества ионитов введен показатель «убыль в массе». Убыль в массе, в основном, происходит в начальный период использования сорбента в процессе. Так, по литературным данным начальная растворимость анионита IR-4В в хлор-форме составляет 0,06...0,08 %, конечная 0,04 %; начальная растворимость анионита IRA-400 в хлор-форме составляет 0,02 %, конечная - 0,0.

Проверяемая по стандартной методике убыль в массе анионита ВП-1Ап в 10 % растворе серной кислоты достигает 12 %. Поэтому весьма важна проверка данного показателя при оценке качества поступающего свежего ионита.

1.2.4 Основные закономерности сорбционного процесса

Особенностью сорбционного процесса являются простота аппаратного оформления и компактность, заключающаяся в проведении нескольких основных технологических операций -ионообменное извлечение ценного компонента ионитом (сорбция), десорбция его подходящими элюентами, последующая переработка товарного регенерата с целью получения готовой продукции. Дополнительные операции, связаны с подготовкой ионита к сорбции (отмывка, перезарядка), использованием оборотных растворов и т. д.

Сорбционный процесс может осуществляться как в периодическом, так и в непрерывном противоточном режиме, достаточно легко автоматизируется, позволяет использовать высокопроизводительное эффективное сорбционное и десорбционное оборудование.

Эффективность сорбционного извлечения ценного компонента (или ценных компонентов при переработке комплексного сырья) определяется степенью его извлечения из технологических сред ионитом, степенью концентрирования и очистки от сопутствующих примесных элементов после элюирования в раствор.

Поэтому основным требованием к процессу ионообменного извлечения урана из продуктивных растворов является подбор и использование ионита, имеющего максимальную емкость и селективность по извлекаемому компоненту из данных реальных технологических сред при хороших кинетических показателях сорбции и десорбции.[13-14]

Физико-химические параметры технологической среды - температура, кислотность, карбонатность, pH среды, наличие твердой фазы. Исходя из этого, подбор соответствующего ионита (анионит, катионит, амфолит), использование которого обеспечит наиболее эффективное извлечение ценного компонента из данной конкретной среды либо без корректировки её по величине pH, кислотности или карбонатности, либо с достаточной малой допустимой корректировкой.

Определение полной статической обменной емкости (ПСОЕ) и полной обменной динамической емкости (ПДОЕ) выбранного ионита по извлекаемому компоненту из реальной среды с учетом влияния на статику и кинетику сорбции ценного компонента различных физико-химических факторов (концентрация ценного компонента, температура, pH среды, состав и концентрация примесей и др.). Выбор наиболее эффективного десорбирующего раствора-элюэнта (кинетика десорбции, количество товарного регенерата, химический состав десорбирующего раствора) с учетом дальнейшей переработки товарного регенерата до готовой продукции.

Определение времени контакта технологической среды с ионитом и ионита с технологической средой.

Ионообменные процессы широко используются в технологии извлечения урана, на стадиях его концентрирования и аффинажа, благодаря его способности образовывать в широком диапазоне кислотности и карбонатности достаточно легко диссоциирующие анионные и катионные комплексы.

В карбонатной среде преобладают уранилтрикарбонатные анионы кислотности (pH=2,5) вследствие гидролиза образуются комплексные аниониты $[U_2O_5(SO_4)_3]^{4-}$ и $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$. Кроме того, в пределах величины pH=0...1,2 отмечается наличие катионов уранила общей формулой $UO_2(OUO)^{2+}_{2n}$

Нахождение урана в различных технологических средах в виде анионов и катионов дает возможность в конкретных условиях использовать с большой эффективностью как аниониты, так и катиониты.

Несомненно, использование ионообменных процессов в урановой промышленности нашло впоследствии широкое применение их во многих

других отраслях цветная металлургия, получение и разделение редких, тяжелых и благородных металлов, фармакология и т. д.

1.2.5 Сорбционное извлечение урана из карбонатных сред

Карбонатное (содовое), агитационное или подземное выщелачивание урана применяется при наличии в исходном сырье значительного количества карбонатов кальция или магния. Уран в карбонатной среде находится в виде трикарбонатного анионного комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, который достаточно эффективно сорбируется сильноосновными анионитами АМ, АМП, АВ-17, ВП-1Ап, Дауэкс-1, Амберлит IPA-400 и др. Оптимальное значение величины $\text{pH} = 10,0-10,5$, концентрация соды не более 50,0 г/л.

Определяющими факторами сорбционного извлечения урана являются его концентрация в исходном растворе, а также наличие и концентрация анионов, оказывающих десорбирующее влияние - сульфаты, нитраты, хлориды. Карбонат и бикарбонат-ионы являются конкурентными анионами, снижающими емкость ионитов по урану. Сорбционное извлечение урана из карбонатных сред является достаточно селективным процессом.

Десорбция урана проводится растворами хлорида или нитрата натрия.

Сорбция урана из карбонатных сред достаточно широко применяется в урановой промышленности.

1.2.6 Сорбционное извлечение урана из сернокислых сред

Сернокислотный способ выщелачивания уранового сырья с добавкой некоторого количества окислителей (при атмосферном давлении, в автоклавах при повышенном давлении, подземное выщелачивание из руд на месте залегания) является самым распространенным методом перевода урана в раствор. А нахождение урана в сернокислой среде в катионной и анионной формах создает, как отмечалось выше, хорошие предпосылки для сорбционного извлечения и концентрирования урана из пульп и растворов.

При сорбции урана из сильноокислотных сред с целью повышения эффективности сорбционного процесса производится корректировка величины кислотности или pH путем применения нейтрализующих веществ до значений, оптимальных для применяемого ионита. Например, для ряда сильноосновных анионитов оптимальное значение $\text{pH}=1,5-2,5$; сильноосновные аниониты типа Ап-2-ф достаточно эффективно сорбируют уран в пределах кислотности 10...60 г/л; для катионита типа СГ-1 оптимальное значение $\text{pH} = 2,8-3,5$ и т. д. В случае подземного скважинного выщелачивания урана получают продуктивные растворы со слабой кислотностью ($\text{pH} = 1,2...1,5$), что позволяет эффективно извлекать из них уран различными анионитами с последующим использованием сорбционных маточников на стадии выщелачивания.

Необходимо учитывать при выборе класса крупности ионита для конкретного производства, так как часть этих свойств характерна для мелкого

зернения ионита, часть для крупного. Для гелевых ионитов в воздушно-сухом состоянии размер зерен для класса «А» составляет 0,63...1,6 мм, для класса «Б» 0,315...1,250 мм. Массовая доля рабочей фракции составляет от 96 до 85 % в зависимости от марки ионита, его сорта и класса.

Для пористых ионитов класса «А» и «Б» размер зерен составляет 0,63...2,0 мм и 0,315...1,25 мм, соответственно, при массовой доле рабочей фракции от 95 % до 80 % в зависимости от марки, сорта и класса ионита.

9) Массовая доля влаги

Этот показатель физико-химической характеристики ионита необходим:

d. при расчете стоимости приобретенного ионита, если его цена установлена изготовителем с учетом фактической влажности;

e. для определения правильности изготовления, транспортировки и хранения ионита;

f. при управлении процессом перемещения ионита в технологической цепочке с учетом количества перемещаемого с ним урана.

Для всех типов применяемых анионитов массовая доля влаги составляет 30...70 %.

10) Удельный объем ионита (набухаемость)

Полимерные иониты представляют собой аморфные полимеры с сетчатой структурой. Присутствие в макромолекулах ионогенных групп придает полимеру гидрофильность. Поскольку цепочки полимера в ионитах «сшиты» друг с другом в пространственную сетку, водный раствор вызывает только набухание ионита, величина которого определяется структурой полимера, типом и концентрацией ионогенных групп и составом рабочего раствора.[15]

По сути дела извлечение из рабочего раствора ценных ионов на ионит является реакцией ионного обмена, сопровождаемое строго эквивалентным вытеснением подвижных ионов ионитов. Скорость установления ионообменного равновесия определяется степенью ионизации ионита в данной среде и скоростью диффузии ионов в растворе и в зернах ионита. С повышением степени набухания ионита (равно как и с понижением размера зерен ионита) скорость установления обменного равновесия повышается. В набухающих и сильно ионизированных ионитах процесс замещения всех подвижных ионов длится первые секунды, что дает возможность извлекать из раствора полезные ионы динамическим методом с большой скоростью подачи исходного раствора через слой ионита при малом времени контакта ионита и исходного раствора. Таким образом, набухаемость ионита является важным фактором кинетики сорбции урана. Кроме того, удельный объем набухшего ионита учитывается при расчете необходимого объема рабочих аппаратов.

Для гелевых ионитов удельный объем набухшего ионита составляет 3,0-0,3 см³/г.

Для пористых, в зависимости от марки, сорта и класса ионита -3,3...4,0 см³/г (не более).

11) Насыпная плотность

Насыпную плотность определяют как общую массу ионита объемом 1 см³, включающего в себя собственный объем полимера, объем пор внутри его гранул и свободный объем между ними. Этот показатель учитывается при определении величины объема, занимаемого ионитом в технологических аппаратах, при определении количества ионита, загружаемого в аппараты или перемещаемого между аппаратами в техно- логической цепочке.

Из статистических данных по определению насыпной плотности разных ионитов эта величина составляет 0,7...0,8 г/см³.

12) Емкость ионита по урану, полная обменная емкость по хлор-иону

Обменная емкость по урану при сорбционной переработке продуктивных растворов ПСВ является одним из определяющих факторов эффективности добычи урана методом ПСВ. Обменная емкость рабочих ионитов зависит от концентрации урана в продуктивных растворах, солевого состава и кислотности растворов, аппаратного оформления сорбционного процесса, способа десорбции урана и регенерируемости ионита, гранулометрического и химического состава рабочих ионитов и т. д. Поэтому, получаемая в практических условиях обменная емкость не может служить стандартным мерилем качества свежего ионита, а является оценкой применимости его для переработки продуктивных растворов в конкретных условиях.[16]

Применяемая на практике стандартная оценка емкости ионита из растворов с содержанием урана 1,0 г/л является также относительной. Необходимо разработать стандарт на продуктивный раствор ПСВ (концентрация урана, солевой состав, кислотность, рН и пр.), на котором и определять обменную емкость по урану (статическую и динамическую) свежепоставляемых сорбентов с целью определения их практической применимости.

13) Термостойкость

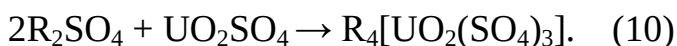
Скорость ионного обмена в меньшей мере зависит от температуры, чем скорость химической реакции. поскольку, как правило, ионообменные процессы протекают при температуре окружающей среды, исключая минусовую. Однако превышение допустимой предельной температуры может привести к ускоренному разрушению ионитов. Для сильноосновных монофункциональных анионитов типа АВ-17, Дауэкс-1, Дауэкс-2, Пермутит S, Амберлит А-400, Дайайон SA-100 температурный предел использования составляет 40...70 °С. Для слабоосновных анионитов Вофатит М, Амберлайт, IRA-400. Вофатит N и др. температурный предел составляет 60...90 °С. Эти данные необходимо учитывать при поступлении свежих ионитов.

14) Химическая устойчивость ионитов

Применяемые в промышленной практике высокомолекулярные синтетические иониты должны обладать высокой химической

устойчивостью в разных технологических средах, характеризующихся различной кислотностью, щелочностью, окислительной средой. В большинстве случаев в процессе синтеза ионитов образуются некоторые количества низкополимерных веществ, обладающих меньшей химической устойчивостью. Поэтому в перечень нормированных показателей качества ионитов введен показатель «убыль в массе». Убыль в массе, в основном, происходит в начальный период использования сорбента в процессе. Так, по литературным данным начальная растворимость анионита IR-4В в хлор-форме составляет 0,06...0,08 %, конечная - 0,04 %; начальная растворимость анионита IRA-400 в хлор-форме составляет 0,02 %, конечная - 0,0.[18]

Наиболее вероятный механизм процесса сорбции состоит в первоначальном обмене ионов NO_3^- или Cl^- на ионы SO_4^{2-} (т. е. в переводе смолы в SO_4^{2-} форму) и последующем присоединении и UO_2SO_4 к адсорбированным ионам SO_4^{2-} с образованием комплексных анионов:



В разбавленных слабокислых растворах (концентрация урана ~ 2 г/дм³, pH<2) уран адсорбируется на смоле только в виде анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. Анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ на смоле практически нет. Условия для их образования создаются лишь при повышенных концентрациях урана и низких pH. Объемная емкость применяемых ионообменных смол в зависимости от состава растворов и pH колеблется от 150 до 300 мг урана на 1 г сухой смолы. После насыщения смолы ураном производится десорбция. В качестве вымывающих растворов применяют слабые растворы соляной или азотной кислот в смеси с их аммонийными или натриевыми солями. В результате получают растворы с концентрацией урана 10-30 г/л (при исходных концентрациях урана в растворах 0,5-1,5 г/дм³). Из таких растворов уран выделяют химическими методами (осаждение аммиаком диурата аммония или осаждение гидроксида нейтрализацией раствора оксидом магния).

Ионный обмен осуществляется в двух вариантах: при неподвижном анионите, помещённом в колонку, через которую пропускается хорошо осветлённый раствор и при подвижном крупнозернистом анионите, вносимом непосредственно в пульпу. Преимущества второго метода, который называют «безфилтрационным», состоят в исключении операций полного осветления растворов.

1.2.7 Оборудование применяемое в процессах сорбции

На сорбционный процесс при динамических условиях воздействуют статические факторы (параметры ионообменного равновесия), кинетические

факторы (скорость обмена) и скорость движения раствора. Единовременное учётывание вышеизложенных факторов даёт динамику сорбции.

Благодаря литературным источникам известно, что имеется представление о двух периодах сорбции в динамических условиях: 1) о периоде формирования фронта одинаковых концентраций (работающего слоя) t_0 ; 2) периоде параллельного перевода фронта сходных концентраций, $t_{\text{пар}}$ (рис.1).

В соответствии с рис.1, в момент времени t_1 первоначальный слой ионита насыщен впитываемым ионом до ёмкости a_1 , а просок извлекаемого иона отмечается при высоте слоя ионита не менее H_1 , при t_2 первичный слой ионита насыщен до ёмкости a_2 , просок происходит в слое ионита менее H_2 , наконец, при времени t_0 начальный слой ионита пропитан до ёмкости $a_{\text{ра}}$, равновесной с первоначальной концентрацией раствора $C_{\text{исх}}$, в слое ионита высотой H_0 насыщенность извлекаемого иона изменяется от $C_{\text{исх}}$ до 0.[21]

Рабочий слой ионита (H_0) образован. В дальнейшем происходит параллельный перенос образованного фронта концентраций. К моменту времени t_3 до равновесной ёмкости насыщен слой ионита H_1 , просок рассматривается при высоте слоя ионита менее H_3 .

Полное время (t) работы слоя ионита высотой H будет равно сумме времени, затраченного на формирование фронта концентраций (t_0) и времени параллельного перехода фронта концентраций ($t_{\text{пар}}$):

$$\tau = \tau_0 + \tau_{\text{пар}} = \tau_0 + (H - H_0) / U \quad (11)$$

где, U - скорость перемещения фронта концентраций, данная величина формируется из равновесной ёмкостью ионита, скорости течения раствора и исходной насыщенности извлекаемого вещества в растворе.

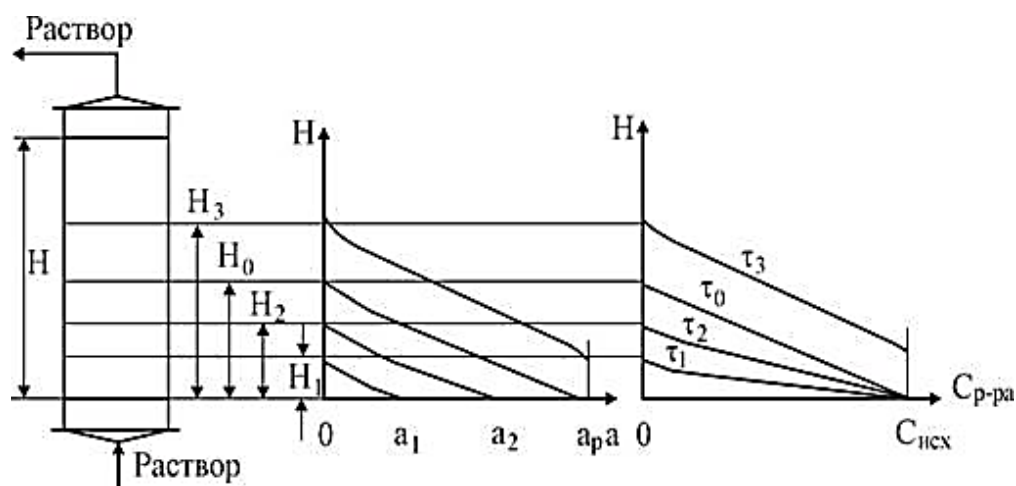


Рисунок 1 – Схема становления фронта равных концентраций в статичном слое ионита

Величина, противоположная скорости параллельного движения фронта $K=1/U$ именуется коэффициентом защитного действия и представляет собой время, затраченное на полное насыщение слоя ионита высотой 1 м извлекаемым веществом.

Для вычисления времени защитного действия слоя ионита необходимо вычислить высоту рабочего слоя ионита H_0 .

При внешне диффузионной кинетике процесса скорость преобразования концентрации извлекаемого вещества в растворе исходя из высоты рабочего слоя ионита можно описать следующим уравнением:

$$dC/d\tau = -\beta_1(C - C_{пр}), \quad (12)$$

где, β_1 - кинетический коэффициент внешней диффузии, $C_{пр}$ - концентрация извлекаемого вещества в растворе при просоеке (близкая к нулю).

Исходя из этого, время защитного действия слоя ионита определяют из уравнения:

$$\tau = \frac{a_p}{\omega \cdot C_{исх}} \cdot H - \frac{a_p}{\beta_1 C_{исх}} \left(\ln \frac{C_{исх}}{C_{пр}} - 1 \right) \quad (13)$$

Причины образования потери времени защитного действия нижеследующие:

1. ионообменное равновесие наступает не моментально, часть извлекаемого вещества, не успев насытить первый слой, впитывается в последующих;
2. замечается канальный проскок раствора, связанный с неравной укладкой зерен ионита;
3. «стеновой» эффект - более стремительно перемещение потока у стенок.

Отделение металлов из растворов возможно произвести как периодически, так и непрерывно.

В гидрометаллургическом производстве редких металлов успешно введены сорбционные процессы в противоточных колоннах со взвешенным слоем смолы в постоянном режиме – в каскаде СНК. Общеизвестно, что для отделения урана из растворов подземного выщелачивания широкое применение нашли СНК с диаметром около 3 м и высотой ~10 м. Сорбционная колонна СНК-3 (рис.2).

В НАК «Казатомпром» была поставлена цель сочетать положительные характеристики работы аппаратов с различным направлением движения растворов и наиболее эффективный способ десорбции урана со смолы. К основным задачам относились: уменьшение капитальных затрат на основное

оборудование, ионообменную смолу, снижение объемов строительно-монтажных работ, а также эксплуатационных расходов при получении качественно более технологичной продукции. В разработанном варианте, принципиальная схема которого представлена на рис. 3 завод Торткудук. для переработки продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания урана используется связка колонн различного типа:

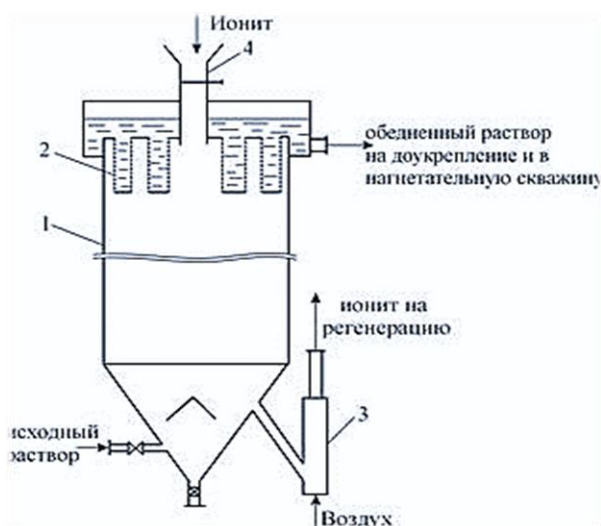


Рисунок 2 – Сорбционная колонна (СНК 3): 1-корпус, 2-фильтры, 3-аэролифт, 4-загрузочный бункер ионита

В процессе сорбции - колонна СНК-3, работает в противоточном режиме в восходящем потоке раствора.

В процессе десорбции - противоточный аппарат типа десорбционная напорная колонна ДНК-1,6, работающая в нисходящем потоке движения растворов, при десорбции урана со смолы используются нитратные растворы.[24-25]

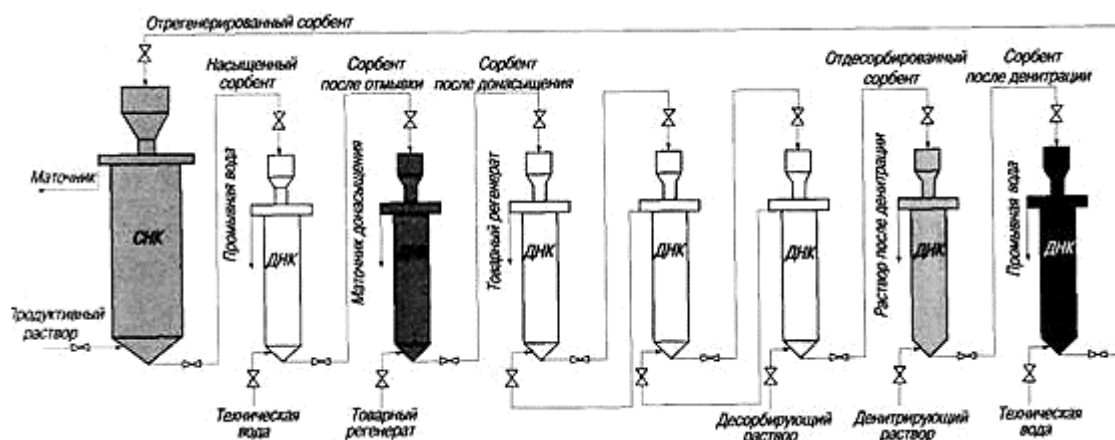


Рисунок 3 – Схема цеха переработки продуктивных растворов перерабатывающего комплекса Торткудук (отделение сорбции и десорбции).

На рисунке 4 представлена общая схема цеха переработки продуктивных растворов методом ПСВ.

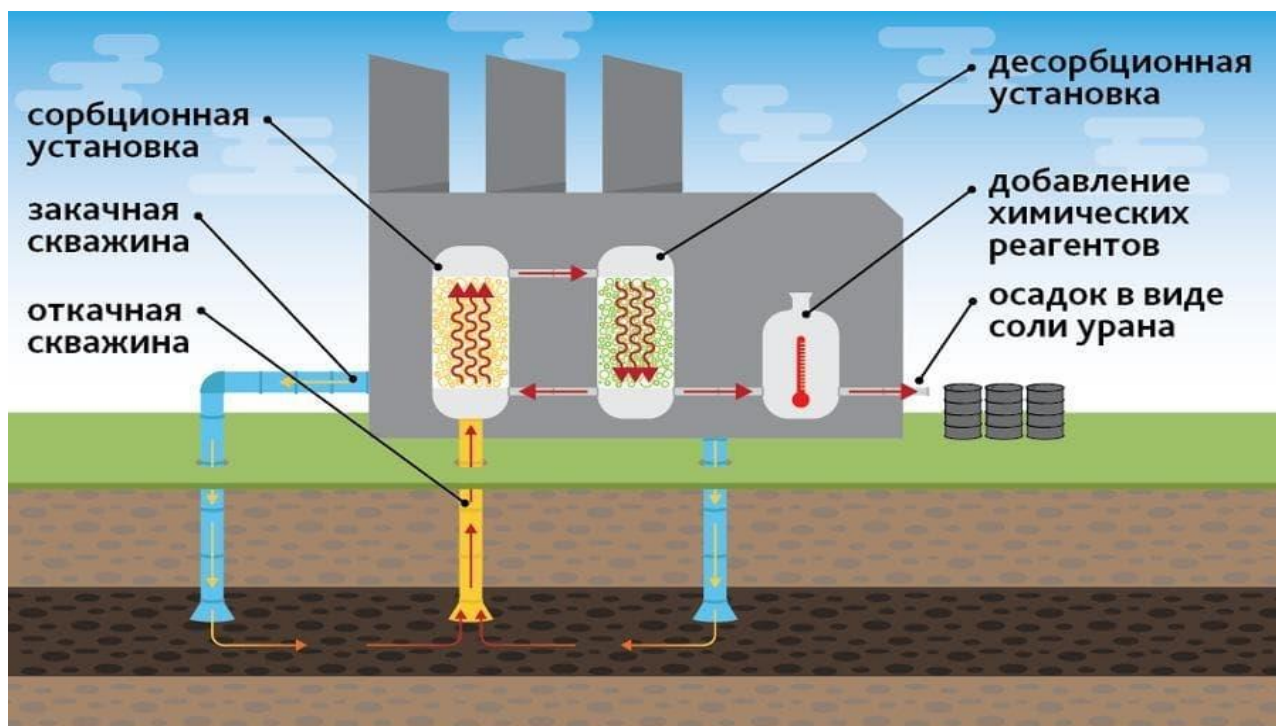


Рисунок 4 – Общая схема переработки ПР методом ПСВ

1.3 Осаждение урана из растворов

Продуктивный раствор, полученный из подземного выщелачивания, подвергается к сорбционному концентрированию урана на ионнообменной смоле и дальнейшей десорбции с получением урансодержащего десорбата (элюата). Урансодержащие десорбаты представляют собой жидкие водные растворы от коричнево-желтого до желтого цвета и являются промежуточными продуктами для получения химического концентрата урана (химического концентрата природного урана, технической закиси-оксида урана). Уран присутствует в десорбате в виде анионного комплекса сульфат-уранила $[(\text{UO}_2)^{2+}(\text{SO}_4)_3^{2-}]^{4-}$. Кроме уранил-сульфата основной солевой состав растворов (десорбатов) представлен сульфатами, нитратами аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , свободной кислотой H_2SO_4 . Отклонение цвета растворов от желтого к более темным цветам вызывается присутствием примесей (например, железа). В десорбатах не допускается наличие осадка, присутствия видимых невооруженным взглядом посторонних взвесей. Требование к составу десорбатов нитратной десорбции урана приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Требования к составу урансодержащих десорбатов

Наименование показателей	Среднее	Возможные отклонения
Содержание урана, г/л	65,0	20 - 80
Содержание нитрат-ионов, г/л	25	5 – 35
Кислотность (по H ₂ SO ₄), г/л	50	40 - 65

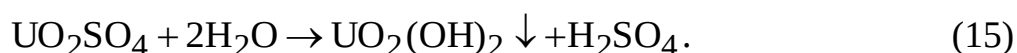
Метод осаждения может быть применен лишь к хорошо осветленным растворам. При проведении осаждения стремятся к уменьшению потерь с маточными растворами, а также к освобождению от примесей. Для осаждения урана из кислых растворов применяют щелочной способ. Для шестивалентного урана характерна амфотерность, причем и кислотные и основные свойства выражены довольно слабо. Поэтому соли уранила сравнительно легко гидролизуются (при pH=3,8-6), все соли урановых кислот нерастворимы. В зависимости от состава раствора и применяемого реагента для осаждения на практике имеются несколько видов осаждения: аммиачными растворами, едким натром, оксидом кальция и др. При осаждении водными растворами аммиака уран осаждается в виде полиуранатов аммония (ПУА), а в случае использования растворов едкого натра - в виде полиуранатов натрия. В целях очистки урана от примесей его осаждение можно вести постадийно, осаждавая вначале железо и некоторые другие примеси при pH = 3,6-3,8, а затем, после осветления маточника-полиуранаты при pH = 6,5-8,0. Содержание урана в получаемых химических концентратах составляет от 40 до 64 % в зависимости от их чистоты. Маточники осаждения полиуранатов используют для приготовления десорбирующих растворов. Осадки полиуранатов отжимают на фильтр-прессах и кек транспортируют на гидрометаллургический завод. На гидрометаллургических заводах их подвергают термическому разложению с получением три-, диоксида или октаоксида триурана (закуси-окси урана) в зависимости от режима прокаливания. [4]

1.3.1 Осаждение урана аммиачными растворами

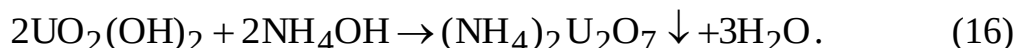
При обработке кислых растворов аммиаком значительная его часть расходуется на нейтрализацию остаточной кислотности:



При достижении pH=3,8 начинается гидролиз уранилсульфата:



В дальнейшем гидроксид уранила взаимодействует с аммиаком с образованием полиуранатов аммония:



Суммарное уравнение осаждение диураната аммония:

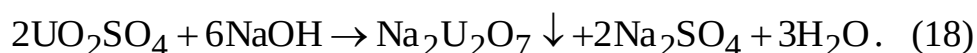


Состав осадка переменный, он зависит от вида кислот, концентрации урана. При осаждении урана из разбавленных сернокислых растворов состав осадка близок к диуранату ($\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3$), из азотнокислых растворов осаждается тетрауранат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}]$. При осаждении из концентрированных сернокислых растворов получается осадки сложного состава, например: $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. [22]

Количественное осаждение урана наблюдается при $\text{pH}=6$. Поэтому аммиак добавляют до $\text{pH}=6-7$. При этом одновременно с ураном осаждается значительная часть примесей в соответствии со значениями произведений растворимости гидроксидов и связанных с ними значениями pH осаждения (таблица 3).

1.3.2 Осаждение урана едким натром

При действии NaOH на раствор урана осаждается полиуранат натрия:



Едкий натр имеет ряд преимуществ по сравнению с аммиаком:

- лучшая транспортабельность;
- меньшая стоимость;
- возможность отделения от ванадия и фосфора.

Избыточная щелочь (при $\text{pH}=10$) разрушает двойные фосфаты и ванадаты натрия и уранила по реакциям:

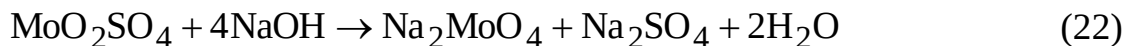


Недостатки данного процесса:

- введение в концентрат натрия, вследствие чего возникает необходимость последующей очистки от него;

- большая концентрация урана в маточном растворе (3-5 мг/л, иногда до 10 мг/л).

Следует отметить, что в избытке едкого натра от урана отделяется и молибден в виде раствора молибдатов натрия:



1.3.3 Факторы влияющие на показатели процесса осаждения

Условия осаждения влияют на физические характеристики ПУА (насыпную массу, средний размер кристаллов и т. п.) и соответственно получаемых из них оксидов урана. При подаче раствора аммиака NH_4OH чем ниже скорость подачи и интенсивнее перемешивание, тем более плотным получается диуранат аммония, тем выше насыпной вес конечных оксидов урана. [4]

Процесс осаждения включает 3 стадии:

- при внесении осадителя вначале образуются термодинамически неустойчивые пересыщенные растворы;

- далее из пересыщенных растворов выделяются первичные агрегаты, обладающие скрытокристаллической структурой (центры кристаллизации);

- затем начинается рост кристаллов за счет отложения на первичных агрегатах ионов и молекул осаждаемого вещества.[5]

Для получения крупнокристаллических осадков следует создавать условия преимущественного протекания роста кристаллов, одновременно снижая скорость образования новых центров кристаллизации. Число образующихся в единице объема новых центров кристаллизации пропорционально относительному пересыщению раствора:

$$N = K \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) \quad (23)$$

где C_1 - фактическая концентрация осаждаемого вещества в растворе до начала кристаллизации, то есть, концентрация пересыщенного раствора;

C_2 - концентрация насыщенного раствора осаждаемого вещества.

Относительное пересыщение раствора можно снизить, уменьшая C_1 или увеличивая C_2 .

C_1 можно уменьшить разбавлением раствора, медленным прибавлением осадителя, рассредоточением подачи осадителя на несколько аппаратов каскада, использованием газообразных осадителей, подавлением диссоциации реактива-осадителя, использованием метода возникающего реагента, например, аммиачное осаждение можно провести путем гидролиза мочевины:



C_2 можно увеличить, повышая температуру (при положительном ходе растворимости) или кислотность. И то, и другое, способствуя укрупнению кристаллов, одновременно снижает степень осаждения.[23]

Образующийся осадок полидисперсен. После образования осадка продолжается перемешивание суспензии для созревания осадка. Так как растворимость мелких кристаллов (микронного размера) больше, чем у крупных, то происходит укрупнение осадка за счет растворения мелких кристаллов и переотложения осаждаемого вещества на крупных кристаллах. Общая длительность осаждения составляет 1–6 часов. Осадок созревает тем быстрее, чем выше его растворимость, тогда и абсолютное значение разности концентрации насыщенного раствора у мелких и крупных кристаллов будет больше. Отсюда следует, что нельзя получить одновременно и крупные кристаллы, и высокую степень осаждения. Необходимо находить компромисс – наиболее выгодное решение с экономической точки зрения.

Основная задача при осаждении – не допустить агломерации частиц, структура которых остается и после прокаливании. Наилучшими свойствами при этом обладает уранат состава $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}$. Поддерживать данное соотношение можно по значению величины pH. Его оптимальное значение около 6. Увеличение pH приводит к труднофилтруемым осадкам и препятствует отмывке от NH_4NO_3 .[6]

1.4 Характеристика желтого кека

Желтый кек или химический концентрат урана, получаемый на производстве, является промежуточным продуктом в цикле получения закиси-оксида урана. Химический состав желтого кека зависит от выбора реагента-осадителя, принятом на разных рудоправлениях. Допустимое содержание примесей в кеке приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Допустимое содержание примесей в закиси-окиси урана, предназначенной для получения гексафторида урана

Примесь	Допустимое содержание, % масс.	Примесь	Допустимое содержание, % масс.	Примесь	Допустимое содержание, % масс.
B	0,005	As	0,01	PO_4^{3-}	0,1
Gd+Sm+Eu+Dy	0,05	F	0,01	Cu+Pb+Bi+Sb	0,5
Ca	0,05	Mg	0,02		
V_2O_5	0,1	SO_4^{2-}	1,0	CO_3^{2-}	0,2
K	0,2	Fe	0,15	Zr	0,01
Ti	0,01	Mo	0,1	Th	0,01

Требования, предъявляемые к «кеку»:

- массовая доля урана не менее 35%;
- массовая доля влаги не более 30%;
- массовая доля нерастворимого остатка не более 1,2%;
- содержание изотопов должно соответствовать природному урану U^{235} - 0,711 г на 100 г урана.

В зависимости от соотношения кристаллов и примесей химический концентрат имеет следующие характеристики:

- внешний вид - это кристаллы от лимонно-жёлтого до коричневого цвета, размером 0,1-1,0 мм, влажностью до 30%, не горюч, нетоксичен, удельный вес 1,9-2,2 г/см³, растворяется в кислых растворах, малорастворим в воде, слаборадиоактивен, требует мер по защите от радиоактивности согласно НРБ-76/80.

- примерный состав примесей в кеке, %: Fe_2O_3 - 1,4; Al_2O_3 - 0,9; SiO_2 - 0,5; MgO - 0,7; Cl^- - 0,3; PO_4^{2-} - 0,6; NO_3^- - 0,3, прочие (K, Na, Ca, F, Zr, B, As, Th, Mo, V, Pb, Bi, Sb, Cu, РЗЭ) - 0,3.

Из рассмотренной технологии установлено, что при получении химического концентрата (желтого кека) происходит отделение основного количества примесей, содержащихся в руде. Но так как исходное содержание примесей обычно в сотни раз превышает содержание урана, то даже при применении селективных методов осаждения урана из растворов («сорбция», экстракция) конечные концентраты содержат не более 60-80% урана и 5-20% примесей. Применение таких продуктов в качестве ядерного топлива недопустимо. Поэтому в дальнейшем желтый кек подвергается к более тонкой очистке для достижения ядерной чистоты.

2 Объект и методы исследований

2.1 Основная информация о технологической схеме перерабатывающего комплекса «Торткудук» методом СП КАТКО

Казахстанско-Французское предприятие «ТОО СП КАТКО» занимает лидирующую позицию среди урановых рудников в мире, добыча его составляет в среднем 3-4 тысячи урана тонн в год. На рисунке 5, представлена технологическая схема перерабатывающего комплекса завода «Торткудук» месторождения Моинкум ЮКО.

Продуктивные уран-содержащие растворы ПР после выщелачивания из блоков откачных скважин ПСВ поступают в бассейны ПР для очистки от песка и илов. После отстаивания осветленный раствор направляется в цех переработки продуктивных растворов ЦППР в отделение сорбции, где продуктивный уран содержащий раствор проходит через сорбционные напорные колонны СНК-3 загруженные сорбентом в виде ионнообменной смолы, где уран осаждается на ней. После процесса сорбции образуется два продукта: насыщенный сорбент и маточный раствор сорбции, который после добавления в него серной кислоты отправляется обратно в процесс выщелачивания.

Далее насыщенный сорбент отправляется на процесс десорбции. Процесс десорбции проводят применяя в качестве реагентов аммиачную селитру (NH_4NO_3) с добавлением серной кислоты (H_2SO_4). Концентрация NH_4NO_3 50-70 г/л, H_2SO_4 10-15 г/л, при температуре десорбирующего раствора 40-60°C Смола после десорбции отправляется на регенерацию и после обратно в процесс сорбции.

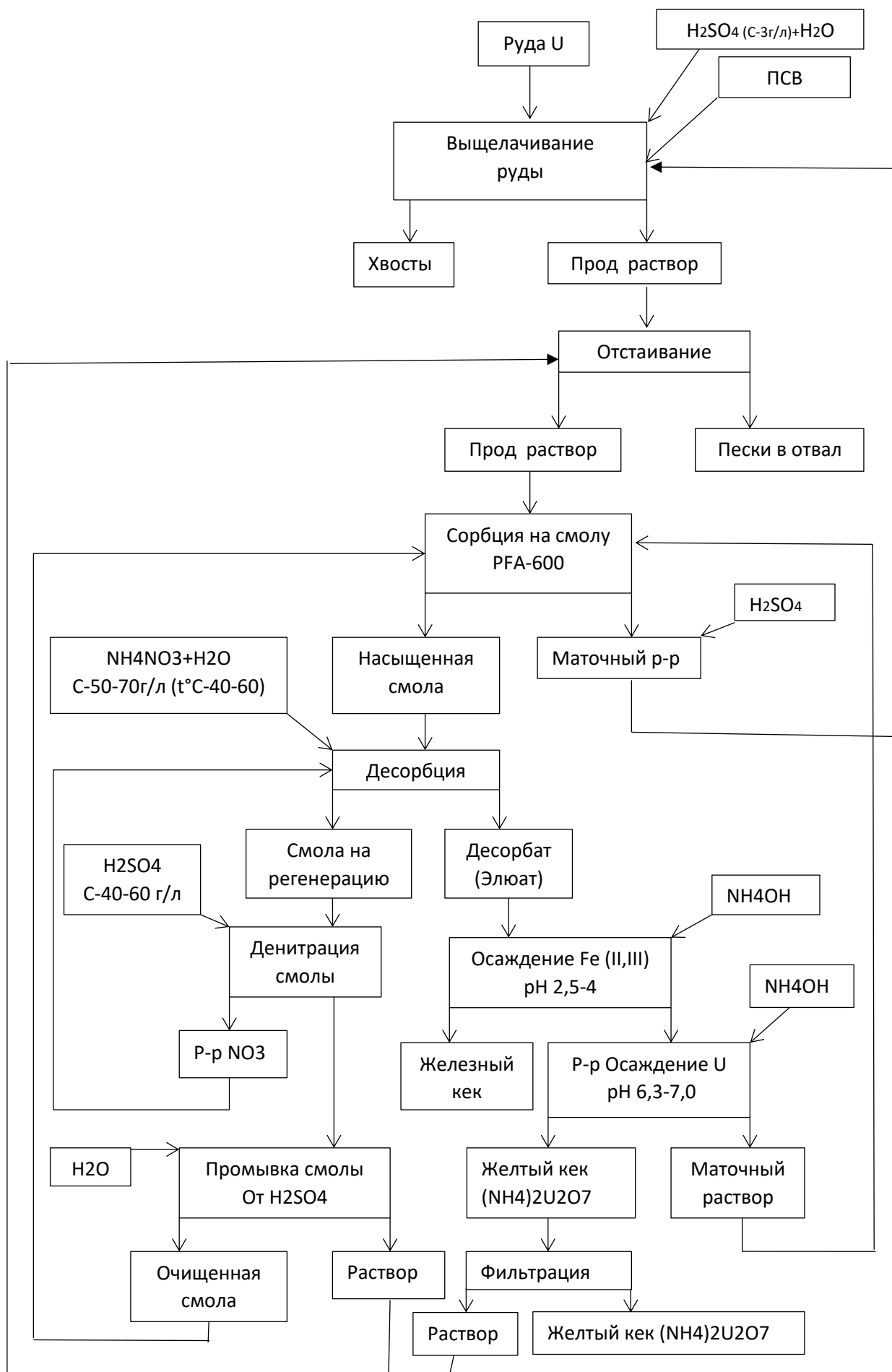
Товарный десорбат поступает в секцию гидролиза и осаждения урана.

Соблюдая определенные условия pH среды, дозируется определенное количество аммиачной воды (NH_4NOH) поднимая значение pH в каскаде осаждения железа до 2,5-3,5, при таком значении осаждаются гидроксиды железа и другие примеси нежелательные для дальнейшей переработки товарного десорбата.

Осадившийся железный кек и другие примеси отстаиваются в радиальном сгустителе и отправляются на рамный пресс фильтр S407.

Товарный десорбат идет на осаждение диураната аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ жёлтый кек) в кристаллизатор осаждения R421. Суммарное осаждение диураната аммония происходит при pH=6,3-7,0. В процессе осаждения остаточная кислота также нейтрализуется аммиачной водой. Желтый кек фильтруется на ленточном вакуум фильтре S430 и отправляется на сушку.

Обезвоженный желтый кек поступает на прокалку, в барабанную печь где при температуре 650-900°C получается готовая продукция в виде закиси-оксида урана (U_3O_8). На рисунке 5 представлена технологическая схема перерабатывающего комплекса Торткудук месторождения Моинкум, ТОО СП КАТКО.[5]



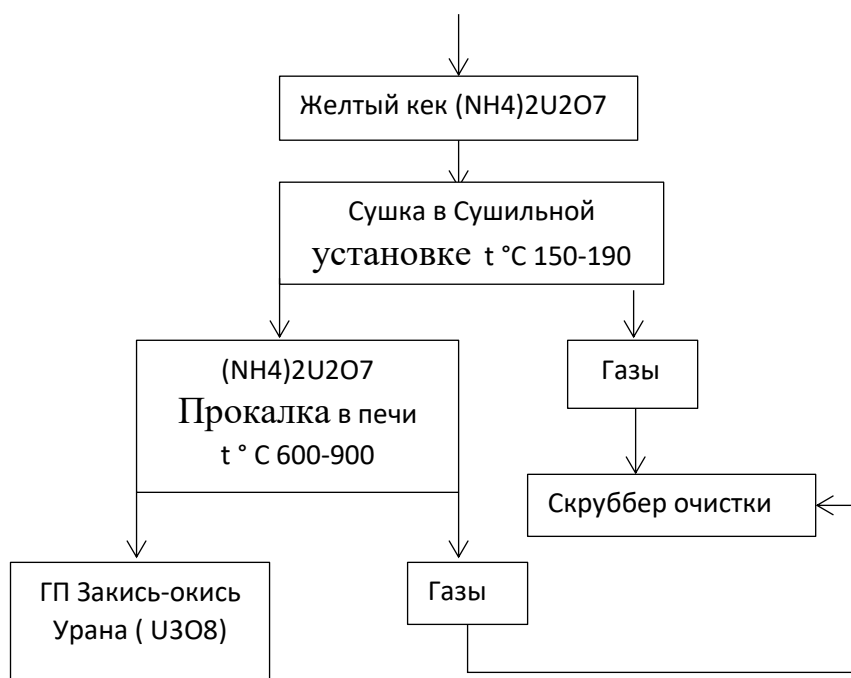


Рисунок 5 - Технологическая схема перерабатывающего комплекса «Торткудук» методом ПСВ СП КАТКО Казатомпром

2.2 Методы анализов использованных при выполнении исследований

Для определения состава сырья и качества продуктов использованы методы спектрального, химического, рентгенофазового.

Спектральный анализ проб выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно - связанной плазмой Optima 2000 DV (США, Perkin Elmer).

Рентгенофазовый анализ проб проводили с использованием прибора D8 Advance (Bruker AXS GmbH), α -Cu, напряжение на рентгеновской трубке 40/40. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз осуществляли с помощью программы Search/match с использованием Базы данных карточек ASTM.

2.3 Методика проведения исследований по тестированию новых сорбентов на продуктивных и стандартных растворах на месторождении Торткудук. Экспериментальная часть.

Цель теста: Исследование сорбционных и десорбционных свойств смол, разных марок и модификаций, дальнейшее применение их в процессе добычи урана.

Технологические испытания сорбента включают в себя процесс сорбции из реальных растворов подземного выщелачивания. (ПР).[19-20]

Прежде, чем начать сам тест на сорбцию, сорбент представленный в хлоридной форме переводим в сульфатную форму. Для этого через колонку, загруженную сорбентом объемом 30мл., с верху в низ подается 5% H_2SO_4 раствор при $V_p / V_{см} = 30$. Промывка длится 1 час.

Сорбция проводится в смолах в свободном слое, при подачи раствора с верху в низ. При дебите $V_p / V_{см} = 30$. Объем сорбента 30мл, лабораторная установка представлена ниже на рисунке 6.

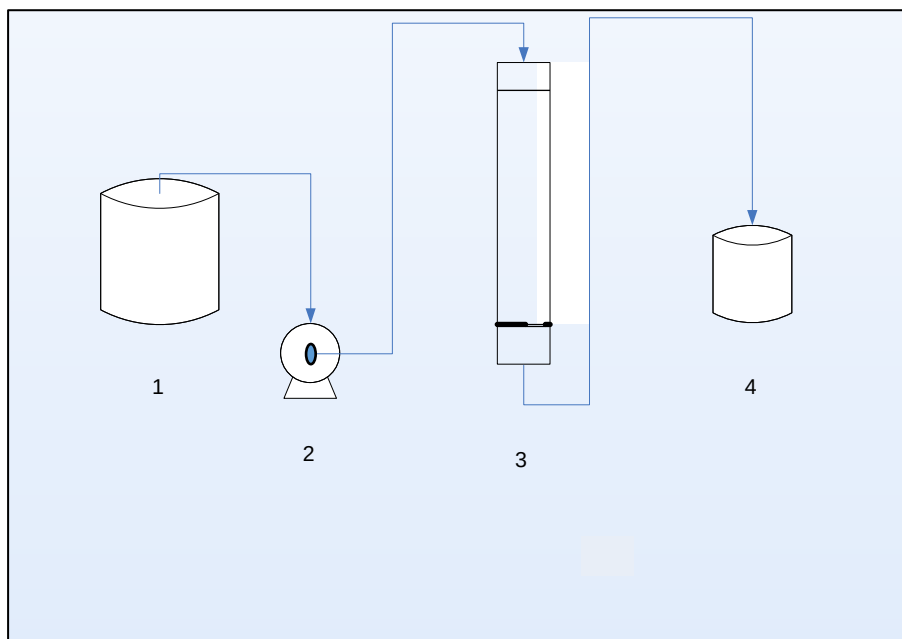


Рисунок 6 – Схема лабораторной установки: 1-емкость с ПР; 2-насос; 3-прозрачная колонка вн. диаметром 20 мм, высота 200 мм оборудованная н/ст.решёткой 200 мкм; 4 – емкость для сбора маточного раствора.

На выходе из колонок через установленное время замеряется объем маточного раствора и отбираются пробы раствора, которые анализируются на содержание урана и др. Сорбцию продолжают до того времени, пока концентрация урана в растворе на входе и выходе колонны не уравнивается. По окончании сорбции сорбент извлекают из колонок, промывают дистиллированной водой и анализируют в ФХЛ на содержание урана. Полученные результаты заносятся в таблицу 4 и по этим данным строятся кривые сорбции, в таблице-3 представлены исходные данные по растворам использованных в процессе исследований. В таблицах 5-6 представлены результаты по десорбции смол.

Таблица 3 – Исходные данные по растворам

Продуктивный раствор ПР для проведения сорбции смолы:		
U – 102мг/л;	SO ₄ – 16,23 г/л;	H ₂ SO ₄ – 2,57г/л;
NO ₃ – 0,83г/л ;	Fe общ. - 1,363г/л;	pH – 1,59
Стандартный раствор для проведения десорбции		
NO ₃ – 60,1г/л		
H ₂ SO ₄ – 9,24г/л		

Таблица 4 – Результаты теста по насыщению новой смолы

Наименование	Dowex RPU-Cl		Ambersep 4400-Cl		Purofine PFA 600/4740-Cl		Purofine PFA 460/4783-Cl	
Время t пробоотбора	Объем V-мл	Конц U мг/л	Объем V-мл	Конц U мг/л	Объем V-мл	Конц U мг/л	Объем V-мл	Конц U мг/л
Продуктивный раствор	2960	102	2825	102	2915	102	2950	102
t=2	2845	1,4	2850	1	2850	1	2850	1
t=5	2950	2,2	2860	1	2860	1	2940	1
t=7	2880	3,4	2810	2	2810	1	2880	8
t=9	2855	4,8	2950	3,6	2910	1	2845	16,2
t=12	2900	11,2	2885	26	2880	1	2970	36,2
t=14	2810	21,2	2820	30,4	2820	1	2840	56
t=16	2830	34,2	2960	35,8	2965	1	2860	65
t=18	2890	50,4	2850	42,8	2850	4,6	2850	71,2
t=20	2860	67,2	2900	53,6	2920	12,8	2840	86,4
t=22	2910	72,8	2890	61,6	2895	18	2910	92
t=25	2850	89,6	2920	65,6	2820	22,8	2900	96,6
t=26	2860	99,2	2890	85,8	2980	36,4	2940	98,4
t=27	2925	100	2910	86,9	2910	60	2750	102,9
t=28	2900	102,1	2840	88,2	2865	74,4		
t=29			2870	88,8	2870	88,8		
t=30			2830	89,6	2830	89,6		
t=31			2925	90,4	2925	93,2		
t=32			2860	92,8	2860	96		
t=34			2855	94,4	2855	98,4		
t=35			2810	96,8	2810	101,4		
t=36			2925	99,2	2880	102,2		
t=37			2890	102,8				
Итого	80686,7		106375		103549		77769,6	
		Конц. г/л		Конц. г/л		Конц. г/л		Конц. г/л
Смола до теста		0		0		0		0
Смола после		45,34		50,09		47,86		59,24

Таблица 5. Тест по десорбции насыщенной смолы Ambersep и Dowex.

Наименование	Ambersep 4400-Cl						Наименование	Dowex RPU-Cl					
Время t	Объем мл	Конц С U, г/л	Конц С NO3, г/л	Конц С H2SO4, г/л	Конц С SO4, г/л	pH	Время t	Объем мл	Конц С U, г/л	Конц С NO3, г/л	Конц С H2SO4, г/л	Конц С SO4, г/л	pH
Смола до	100	50,09					Смола до	100	45,34				
Станд-й раствор	4000		60,1	9,24	8,88		Станд-й раствор	4000		60,1	9,24	8,88	
t=1,5	152	0,352	0,2	2,42	9,6	1,84	t=1,5	150	0,476	0,25	2,57	8,3	1,8
t=2	42	7,06	8,27	8,15	31,2	1,32	t=2	59	6,7	7,61	7,67	29,04	1,8
t=3	120	9,44	21,5	9,38	31,92	1,19	t=3	99	8,96	21,83	8,56	30,48	1,36
t=4	101	11,84	29,76	11,16	33,6	1,09	t=4	98	10,4	28,11	10,23	33,12	1,23
t=5	110	8,06	37,4	10,2	25,4	0,98	t=5	102	8,2	32,1	11,1	30,4	1,13
t=6	112	7,6	54,1	9,3	17,04	0,95	t=6	105	7,76	48,4	10,09	18,96	1,11
t=7	110	3,12	58,7	9,35	12	0,92	t=7	105	2,84	55,4	9,6	12,48	0,98
t=8	105	2,02	59,2	9,43	11,04	0,9	t=8	97	1,48	58,7	8,97	10,56	0,93
t=9	120	1,24	58,2	9,83	10,61	0,92	t=9	120	0,7	57,5	9,78	10,08	0,9
t=10	70	0,92	57,3	9,15	10,56	0,9	t=10	68	0,41	56,6	9,1	10,08	0,92
t=11	99	0,56	59,7	8,96	10,7	0,9	t=11	98	0,26	57,5	9,69	9,6	0,9
t=12	103	0,38	59,8	9,23	9,7	0,91	t=12	98	0,14	58,4	9,24	9,31	0,9
t=13	92	0,28	60,4	9,12	10,18	0,9	t=12,5	180	0,086	60,6	9,28	10,27	0,91
t=13,5	143	0,13	60,2	9,14	8,89	0,91							
Общий объем V мл	1479							1379					
Смола после десорбции	100	0,53						100	0,1				

Таблица 6. Тест по десорбции насыщенной смолы Purolite PFA 460/4783 и PFA 600/4740.

Наимен о-вание	Purolite PFA 460/4783-Cl						Наимен о-вание	Purolite PFA 600/4740-Cl					
	Объем мл	Конц С U, г/л	Конц С NO ₃ , г/л	Конц С H ₂ SO ₄ , г/л	Конц С SO ₄ , г/л	pH		Объем мл	Конц С U, г/л	Конц С NO ₃ , г/л	Конц С H ₂ SO ₄ , г/л	Конц С SO ₄ , г/л	pH
Смола до	100	59,24					Смола до	100	47,86				
Станд-й раствор	4000		60,1	9,24	8,88		Станд-й раствор	4000		60,1	9,24	8,88	
t=1	70	0,21	0,2	1	2,64	2,41	t=1	65	0,044	0,1	1	2,5	2,13
t=2	80	5,4	11,6	5,96	21,12	1,69	t=2	85	6	16,4	5,96	25,92	1,44
t=3	85	9,36	23,6	6,64	24,96	1,33	t=3	90	6,84	22,8	6,64	27,84	1,35
t=4	80	10,52	28,5	8,6	25,44	1,24	t=4	70	11,02	29,8	8,6	29,76	1,18
t=5	85	10,24	30	8,96	26,4	1,23	t=5	80	10,7	29,3	8,96	36,16	1,18
t=6	90	10,9	36,5	8,57	26,9	1,13	t=6	90	8,16	46,4	9,2	21,6	1,04
t=7	90	9,44	48,7	8,96	20,2	1,02	t=7	95	5,4	54,4	9,45	14,9	0,97
t=8	80	6,36	58,2	9,06	15,36	0,95	t=8	80	3,4	60,5	9,44	13,92	0,96
t=9	85	4,04	54,6	9,28	12	0,95	t=9	85	2,56	59,3	9,77	13,44	0,92
t=10	80	2,36	59,2	9,7	10,85	0,95	t=10	80	1,6	63,83	9,43	12,48	0,94
t=11	85	1,38	60,85	9,38	12	0,94	t=11	85	1,12	61,84	9,31	11,52	0,92
t=12	80	0,13	61,84	9,5	10,56	0,93	t=12	90	0,11	61,51	9,49	9,6	0,93
t=13							t=13						
t=13,5							t=13,5						
Общий объем мл	990						Общий объем мл	995					
Смола после	100	1,02					Смола после	100	0,86				

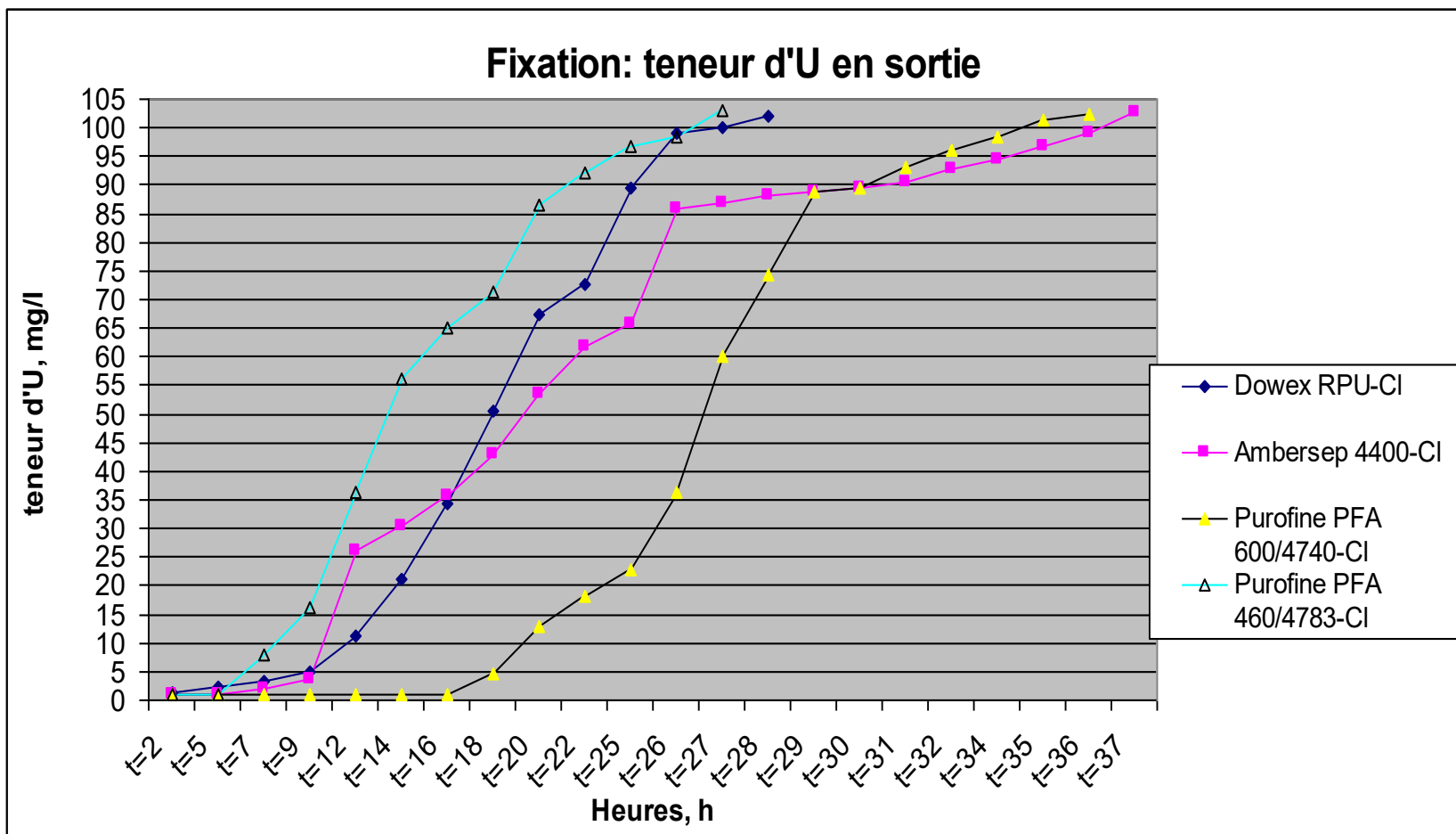


Рисунок 7 - Концентрация урана в маточниках сорбции

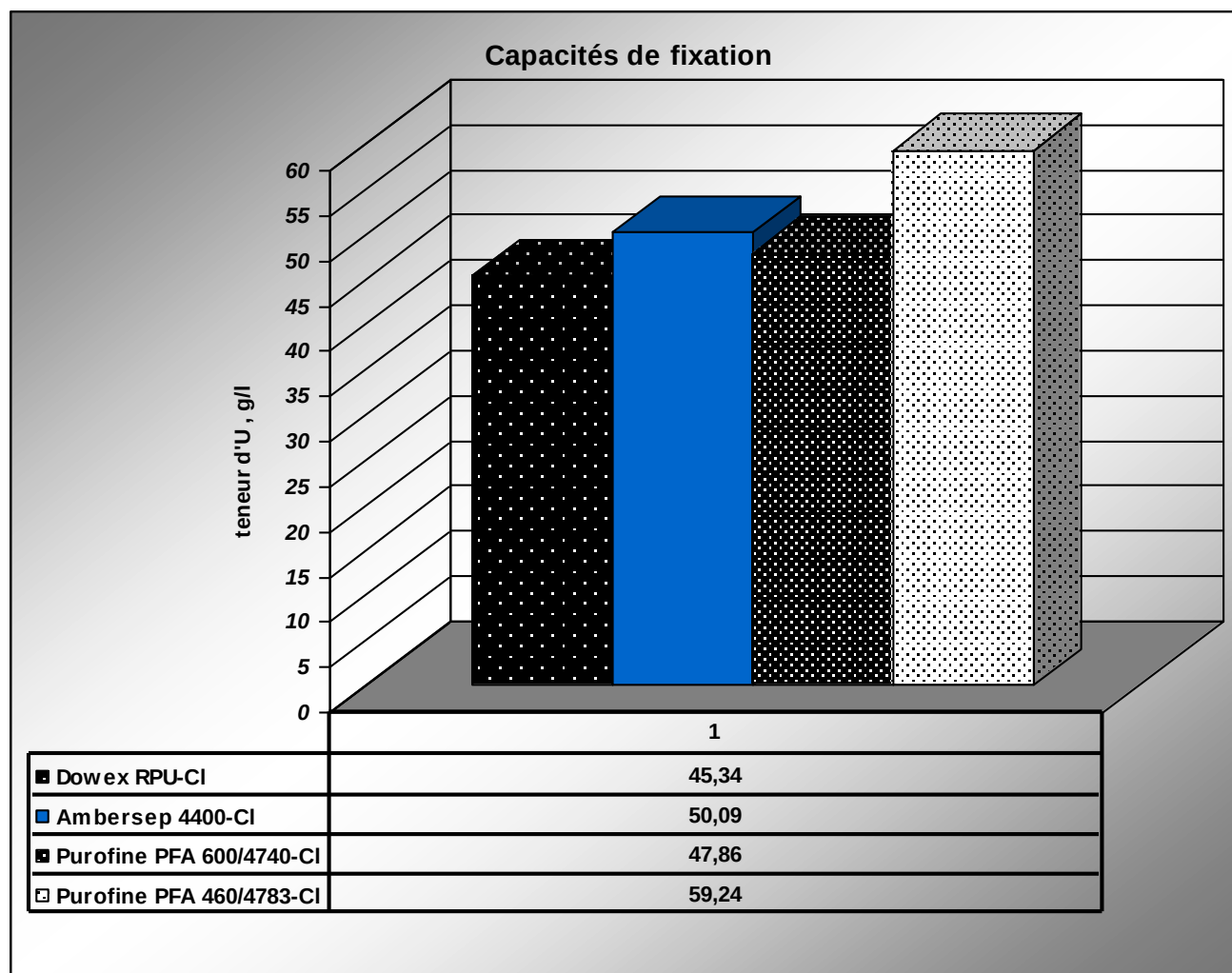


Рисунок 8 - Емкость насыщенных ионитов

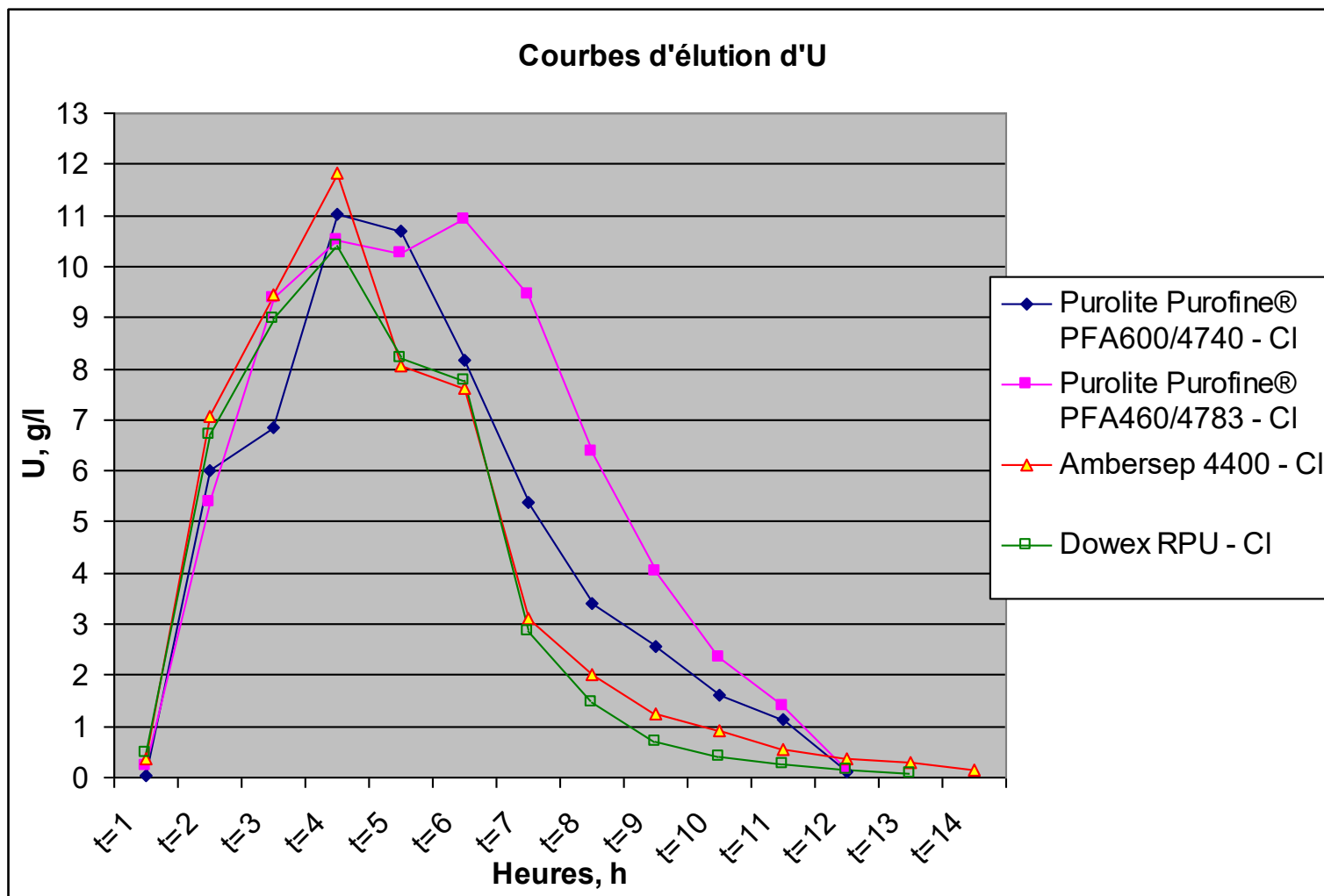


Рисунок 9 - Концентрация урана в анионообменных смолах

Таблица 7 - Основные показатели тестов по сорбции и десорбции смол

Параметр	Ед. изм.	Образец смолы			
		Purolite PFA 600/4740 - Cl	Purolite PFA 460/4783 - Cl	Ambersep 4400 - Cl	Dowex RPU - Cl
Емкость насыщенных ионитов, Анас	г/л	47,86	59,24	50,09	45,34
Остаточная емкость ионитов, Аост	г/л	0,86	1,02	0,53	0,1
Степень десорбции урана	%	98,2	98,27	98,94	99,77
Время регенерации, $t_{рег}$	Час	12	12	13,5	12,5
Время контакта ионита при десорбции урана, $\Delta t_{рег}$	Час	9	7	11	10
Объем смолы, V_c	мл	100	100	100	100
Q подачи десорбирующего раствора	мл/ч	1BV/h = 100ml/h			
V_p Объем десорбирующего раствора	мл	995	990	1479	1379

Выводы

В рамках исследовательской работы были протестированы образцы смол: Purolite Purofine PFA 600/4740 Cl, Purolite Purofine PFA 460/4783 Cl, Ambersep 4400 Cl, Dowex RPU Cl на продуктивных и стандартных растворах.

В результате проведенных лабораторных исследований были получены следующие данные- сорбционная емкость образцов ионообменных смол составила- Purolite Purofine PFA 600/4740 Cl- 47,86 г/л, Purolite Purofine PFA 460/4783 Cl - 59,24 г/л, Ambersep 4400 Cl- 50,09 г/л, Dowex RPU Cl – 45,34 г/л

На основании полученных результатов определено, что сорбционная емкость смолы марки Dowex RPU Cl равная 45,34 г/л ниже в сравнении с другими образцами и меньше минимального уровня (47 г/л) определенного при тестировании образцов для проекта FT.

Наибольшая сорбционная емкость выявлена у образца Purolite Purofine PFA 460 / 4783.

Результаты тестирования основных динамических параметров десорбции приведены в таблица 5.

Исходя из полученных результатов теста образцы, протестированные на основные динамические параметры такие как:

- Степень десорбции урана
- Время регенерации
- Время контакта ионита при десорбции урана
- Объем десорбирующего раствора

показали, что образцы от Purolite Co. имеют лучшие технологические показатели, чем образцы от DOW Chem. Corp.

2.4 Метод щелочной репульпации фосфатных концентратов

При осаждении U важны две стороны, это селективность осаждения и характер выделяющегося осадка. Селективность осаждения зависит прежде всего от выбора осадителя и условий (pH). Важными характеристиками осадка являются, скорость отстаивания и фильтрации, влажность, удельная поверхность частиц, объёмный вес и т.д.

Влияние кислотности на процесс осаждения фосфатов приведено в таблице 8.

Таблица 8 - Значения pH осаждения различных металлов

Ион металла	Ca	Mn	Fe ²⁺	Ni	Co	Zn	Fe ³⁺	UO ₂
pH Осаждения	8,5-10	5,2-8	5,3-5,6	5,6-9	5-5,6	2,7-3,5	1,5-1,9	1,9-2,5

В нашем случае на заводе Торткудук предположительно осаждается двойной фосфат аммония и уранила $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, его образование характерно при нейтрализации фосфор содержащих кислых растворов аммиаком до pH=2,5, как видно из таблицы 1 происходит и осаждение гидроксида Fe(III) при pH= 2,5-3,5 и его фосфатов при pH=1,9-2,5 [9].

Используемый на заводе Торткудук рамный фильтр пресс имеет рабочий

Объем 2 кубических метра, Максимальный объем пульпы за один цикл фильтрации составляет 1,2 м³. На рисунке 10 изображена схема используемого пресс-фильтра.

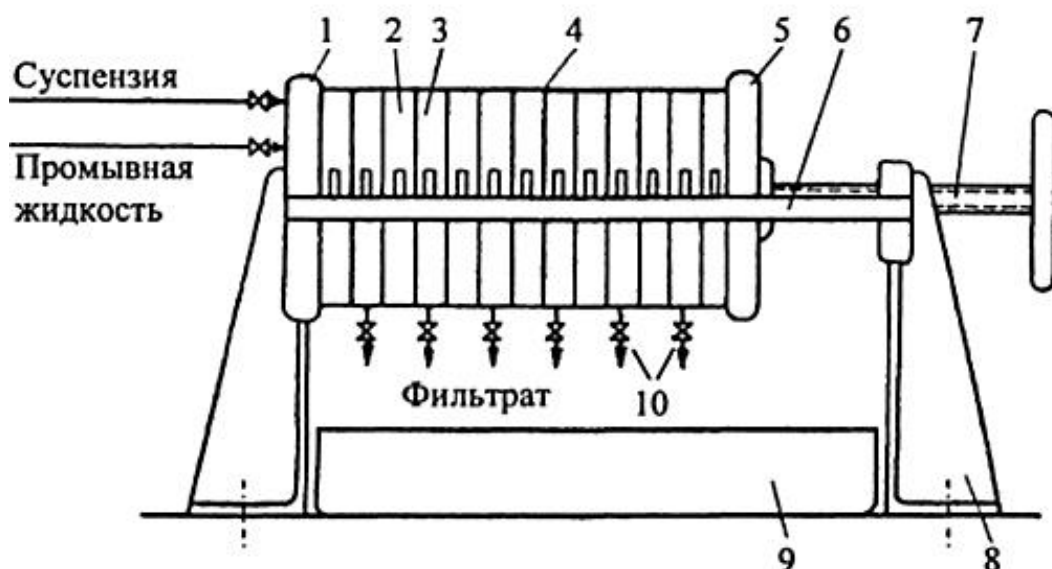


Рисунок 10 – Рамный пресс-фильтр: 1-Упорная плита; 2-Рама; 3-Плита 4-Фильтрующая ткань; 5-Подвижная плита; 6-Горизонтальная направляющая; 7-Зажимной винт; 8-Станина; 9-Желоб для фильтрата и промывной жидкости.

После проведенного нами ранее теста, с растворением кека с прессфильтра применяя в качестве реагента серную кислоту, мы не добились хороших результатов. При всех, взятых нами концентрациях H_2SO_4 , растворился весь уран и все примеси (Результаты теста см. ниже Таблица 9 и 10).

Таблица 9 – Исходное содержание урана и основных примесей в сухом кеке

Исходный кек	U, %	Mo, %	P, %	Na, %	Fe, %	Ca, %	Mg, %	As, %
Содержание	24,44	0,056	1,88	0,014	0,028	0,029	0,013	0,17

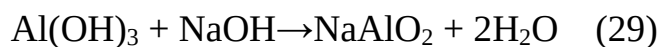
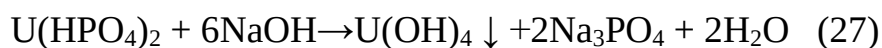
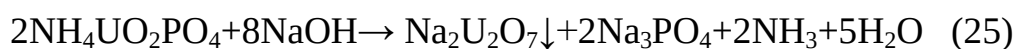
Таблица 10 – Результаты теста после обработки серной кислотой

Раствор	Объем раствора мл	Время растворения t час	U мг/л	H_2SO_4 г/л	Fe мг/л	Ca^{2+} мг/л	Mg^{2+} мг/л	Al^{3+} мг/л	PO_4^{3-} мг/л
P-1	470	6	5920	44,72	12,8	89,8	42,8	35,7	1779,5
P-2	470	4	5040	72,41	15	105	49,3	28,6	1484,5
P-3	470	2	6120	85,06	20,7	91,5	43,6	35,5	1815,5

Цель исследований: Определить, содержание U и примесей в пульпе рамного пресс фильтра используемого на заводе ТКД-Южный и подобрать нужные реагенты для дальнейшей, переработки пульпы с пресс фильтра .

Поэтому было принято решение: Подобрать реагент для селективного извлечения урана и удаления основных примесей, в нашем случае преимущественно фосфатов железа и урана, из пульпы на заводе Торткудук.

При проведении аффинажных операций требуется, чтобы содержание оксидов фосфора и ванадия не превышало двух частей на сто частей закиси-окси урана U_3O_8 . На одном из заводов в Швеции применяют щелочную репульпацию при которой фосфор и большинство примесей удаляются в виде растворимых ортофосфатов и метаванадатов натрия, частично отделяется Al в виде алюмината натрия ($NaAlO_2$):



При переработке пирофосфатных концентратов в качестве реагента используют щелочь расход 2,5kg NaOH /1kg U.

Технологическая схема проведения щелочной репульпации пирофосфатных концентратов приведена на рисунке 11. Полученный продукт может направляется на аффинаж.[7]

Как видно из технологической схемы обработка сырья щелочью, проводится при температуре 95 градусов по Цельсию, мы проводили тест при нормальных условиях без нагрева исходного сырья при комнатной температуре. В качестве реагентов использовали щелочь (NaOH) и карбонат натрия (Na_2CO_3) для сравнения.

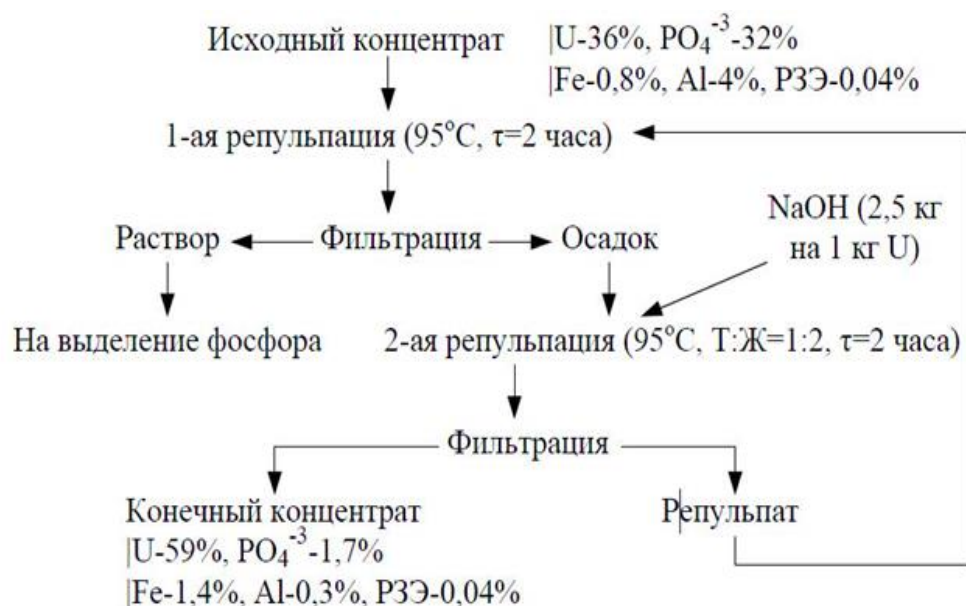


Рисунок 11 – Технологическая схема щелочной репульпации пирофосфатных концентратов

Описание теста

Для проведения теста были приготовлены 4 раствора с разными концентрациями гидроксида натрия (NaOH-20-40г/л) и карбоната натрия (Na₂CO₃-20-40г/л) объем приготовленных растворов по 500 мл каждый. Пульпа с пресс-фильтра S-407 секции 400-500, масса навесок кека составляла по 10г (массовая доля урана в пульпе 25%) для каждого приготовленного раствора. Исходные растворы и пульпа были проанализированы в ФХЛ.

Тест проводился при нормальных условиях без нагрева исходного сырья в динамическом режиме, в четырёх химических стаканах. Время эксперимента 12 часов. Перемешивание осуществлялось механическими мешалками, с установленными на них минимальными оборотами (100 об/мин).

После 12 часов теста, не растворившийся осадок был отфильтрован и просушен. Растворы после фильтрации и не растворившийся осадок были сданы для анализа в ФХЛ. Результаты теста приведены ниже в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты по растворам после теста

Конц. растворов	U г/л	SO ₄ г/л	PO ₄ г/л	Mo мг/л	Si мг/л	K мг/л	Ca мг/л	Mg мг/л	Sb мг/л	As мг/л	P г/л	Fe мг/л
Na ₂ CO ₃ 20г/л	5,8	2,9	0,2	1,7	0,9	0,3	0,5	0,9	0,05	4	0,1	0,5

Na ₂ CO ₃ 40г/л	6,3	2,9	0,2	1,7	0,9	0,4	1	1,6	0,05	4,1	0,1	0,7
NaOH 20г/л	0,027	2,3	0,7	7,3	3,8	2,1	1,3	0,5	0,3	22,4	0,2	0,05
NaOH 40г/л	0,034	2,2	0,7	7,4	3,6	4,8	1,3	0,1	0,32	21,5	0,2	0,05

Выводы:

При обработки некондиционных отходов желтого кека щелочью, большая часть фосфатов растворяется и такие вредные примеси как: мышьяк (As), сурьма (Sb), силиций (Si), молибден (Mo), калий (K) и кальций (Ca). При этом концентрация U возросла с 22,44% до 66 %.

Применяя карбонатный метод растворяется частично уран и плохо примеси. На пред-приятиях Казатомпрома схожее сырье обрабатывают серной кислотой что является не целесообразным так как все примеси возвращаются в оборот, что увеличивает расходы на реагенты и также негативно сказывается на процессе сорбции.

Исходя из полученных результатов рекомендуется щелочная обработка данного сырья.

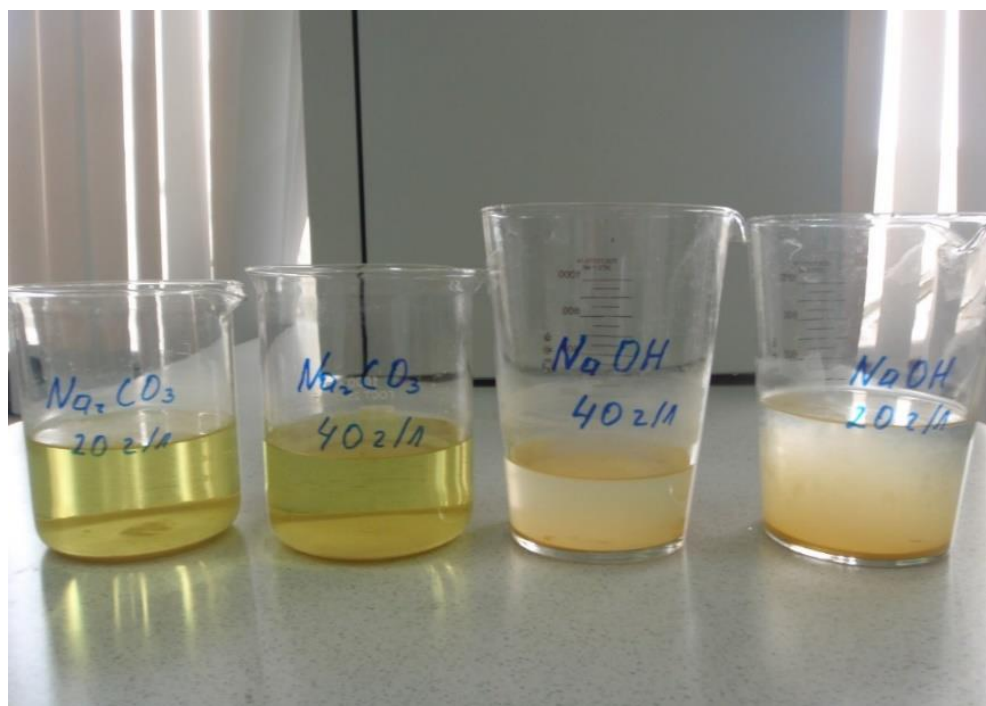


Рисунок 12 – Полученный осадок кека после теста



а)



б)

а) - пресс-фильтр вид с боку; б) - пресс-фильтр в раскрытом виде.

Рисунки 13 - Рамный пресс-фильтр используемый на заводе Торткудук и образующийся железный кек

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В производственных условиях были протестированы образцы смол: Purolite Purofine PFA 600/4740 Cl, Purolite Purofine PFA 460/4783 Cl, Ambersep 4400 Cl, Dowex RPU Cl на стандартных и продуктивных урансодержащих растворах.

2. На основании полученных результатов определено, что сорбционная емкость смолы марки Dowex RPU Cl равная 45,34 г/л ниже в сравнении с другими образцами и меньше минимального уровня (47 г/л) определенного при тестировании образцов для проекта FT. Наибольшая сорбционная емкость выявлена у образца Purolite Purofine PFA 460 / 4783.

3. При обработке некондиционных отходов желтого кека щелочью, большая часть фосфатов растворяется и такие вредные примеси как: мышьяк (As), сурьма (Sb), силиций (Si), молибден (Mo), калий (K) и кальций (Ca). При этом концентрация U возросла с 22,44 % до 66 %.

4. Применяя карбонатный метод осаждения растворяется частично уран и плохо примеси. На предприятиях АО НАК «Казатомпром» схожее сырье обрабатывают серной кислотой, что является не целесообразным так как все примеси возвращаются в оборот, что увеличивает расходы на реагенты и также негативно сказывается на процессе сорбции. Исходя из полученных результатов рекомендуется щелочная обработка данного сырья.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Язиков В.Г., Забазнов В.Л., Петров Н.Н., Рогов А.Е. Геотехнология урана на месторождениях Казахстана. - Алматы, 2001 - [442] с.
- 2 Тарханов А.В., Шаталов В.В. Состояние мировой урановой промышленности и тенденции ее развития на рубеже веков // Всероссийский НИИ Минерального сырья / Минеральное сырье. - М., 2002. - №12. - С. [3-13].
- 3 Основы технологии переработки ядерных сырьевых материалов / В.В. Гузеев, Т.И. Гузеева. - Томск: Изд-во ТПУ, 2008. -196 с .
- 4 Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана Учебник для вузов.-М.:Атомиздат, 1978г стр [122-126].
- 5 Временный Технологический регламент. Перерабатывающего комплекса месторождения «Моинкум» 2010
- 6 Бугенов Е.С., Василевский О.В: Физико-химические основы и технология получения химических концентратов природного урана.- Алматы, КазНТУ 2006г стр [391-415]
- 7 Тураев Н.С., Жерин.И.И. Химия и технология урана: Учебное пособие для вузов.- М.: Издательский дом «Руда и металлы», стр [185-199]
- 8 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. // Металлургия редких металлов. М.: Металлургия.1991,549с
- 9 Лисицин А.К. Метод определения Eh-pH химического равновесия водного раствора с горными породами и минералами // Геохимия. - 1967. - № 8. - С. 994-1002.
- 10 Жиганов А.Н. Исследование процесса получения окислов урана из уранатов аммония. Дис... канд. техн. наук. - Томск, 1977. - 163 с.
- 11 Иониты в цветной металлургии. Лебедев К.Б. - М.: Металлургия, 1975. - 352 с.
- 12 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. - М.: Издательство иностранной литературы, 1962. - 490 с.
- 13 Самсонов Г.В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. - 336 с.
- 14 Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208с
- 15 Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. - 432 с.
- 16 Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. - М.: Издательство иностранной литературы, 1963. - 500 с.
- 17 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - Металлургия: Изд. 2, 1983: Изд. 3, 1993.—423 с

18 Рустамов М.К., Каримов М.М., Синтез волокнистых ионообменных материалов на основе полиакрилонитрила и их физико-химические свойства. Горный вестник Узбекистана 2010. №4 С. 93-96.

19 НАК «КАЗАТОМПРОМ» «Инструкция по апробированию анионообменных смол и технические требования №001» 2005г

20 ТОО СП «КАТКО» Инструкция СQT /INS №003 «Анализ способности насыщения анионообменных смол в динамическом режиме» 2008г

21 Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии. -М.: Metallurgy, 1982. 375 с

22 Добыча урана методами подземного выщелачивания. / Под. ред. В.А. Мамилова. - М.: Атомиздат, 1980.

23 Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. - М, 1961. 330 с

24 Кудланов В.Н. Совершенствование переделов десорбции урана и переработки ХКПУ // Сборник докладов научно-практической конференции Актуальные проблемы отработки урановых месторождений методом подземного выщелачивания. - Алматы, 2000. - С. 93-105.

25 Раков Э.Г., Хаустов С.В. Процессы и аппараты производства радиоактивных и редких металлов. -М.: Metallurgy, 1993. - 384 с.

26 А.М. Кобытин, Н.К. Петров, С.Н. Радимов, Материалы 8-й международной научно-практической конференции, 3-5 августа 2017.

27 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Куленова Н.А. Анализ состояния технологии сорбционного извлечения урана в гидрометаллургических урановых производствах // Международный журнал экспериментального образования. 2015. - № 5-1. - С. 80-87.

