



УДК 661.183.12:546.791

Изучение влияния предварительной промывки анионита АМП перед операцией десорбции на качество готового уранового концентрата

Горцунова К.Р.¹, Рычков В.Н.¹, Смирнов А.Л.¹, Скрипченко С.Ю.¹,
Головко В.В.², Соловьев А.А.², Попонин Н.А.³, Бабкин А.С.³

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

² ОАО «ВНИПИПромтехнологии», Москва

³ ЗАО «Далур», Курганская область

Поступила в редакцию 20.06.2014 г.

Аннотация

В рамках настоящей работы был проведен ряд лабораторных экспериментов по отмывке насыщенного анионита отобранного в ЗАО «Далур» модельными растворами: дистиллированной водой и серной кислотой различной концентрации. Проведены опытно-промышленные испытания по получению уранового концентрата из элюатов после десорбции насыщенного анионита АМП от примесей двумя видами промывных растворов в колонне. Оценена эффективность предварительной отмывки анионита от примесей и разработан технологический регламент получения готовой продукции по промежуточному стандарту.

Ключевые слова: сорбция, десорбция, продуктивные растворы, товарный регенерат, готовый продукт, урановый концентрат, динамика сорбции

Series of laboratory laundering experiments on saturated anion-exchange resin selected in the enterprise on model solutions (distilled water and sulfuric acid) were done under this work. Pilot tests were conducted in CJSC "Dalur" to obtain uranium concentrate from saturated anion exchange resin AMP desorption eluates after impurities washing. The partially neutralized trademark regenerate and the common regenerate were used to wash the resin. The prewashing efficiency of anion exchanger from impurities was evaluated and technological regulations was developed to obtain finished product on the intermediate standard.

Keywords: adsorption, desorption, productive solutions, trade regenerate, finished product, uranium concentrate, dynamic experiment

Введение

Основной задачей выполняемой работы являлось совершенствование технологии производства готового продукта (ГП, или концентрата природного урана (КПУ)) в оптимальных условиях и качества, соответствующего промежуточному стандарту (Временной базовой спецификации на урановое сырье)[1, 2].

Эксперимент

Реагенты и оборудование. Азотная кислота (х.ч. ГОСТ 4461-77), соляная кислота (х.ч. ГОСТ 3118-77), серная кислота (х.ч. ГОСТ 4204-77). Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) Elan-9000 (PerkinElmer).

Методика определения содержания элементов в смоле. Объем 2 см³ хорошо промытой дистиллированной водой смолы переносят термостойкую колбу и заливают смолу 10 см³ концентрированной азотной кислотой, доводят до кипения. После охлаждения раствор сливают в мерную колбу емкостью 100.0 см³, промывают смолу несколькими порциями дистиллированной воды, после чего сливают их в колбу. Операцию десорбции повторяют снова. Раствор доводят дистиллированной водой до метки, далее определяется концентрация элемента методом ICP-MS на приборе Elan-9000 (PerkinElmer). Концентрация элемента рассчитывается по формуле (1):

$$C = \frac{C_{icp-aes}}{H}, \text{ г / дм}^3 \quad (1)$$

где $C_{icp-aes}$ – концентрация элемента в анализируемом растворе, выданная прибором, мг/дм³; H – объем смолы, см³ (2 см³).

Методика отбора проб и подготовка проб ГП для ICP-MS анализа. Для установления влагосодержания в образце навески суховоздушного готового продукта (ГП) высушивают при температуре 105°C до постоянной массы. Навеску высушенного до постоянной массы ГП (200 мг) помещают в тefлоновый (фторопластовый) стаканчик объемом 50 см³, приливают 5 см³ смеси кислот «царская водка» (смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 1:3), накрывают часовым стеклом из фторопласта и нагревают в течение 30 минут на плите при температуре 200°C, затем снимают часовое стекло и продолжают нагревание до полного испарения жидкости. К сухому остатку приливают 0.5 см³ концентрированной азотной кислоты и небольшое количество дистиллированной воды для растворения сухого остатка, взбалтывают и продолжают нагревание до полного испарения жидкости до сухого остатка. Количественно переносят содержимое стаканчика в мерную колбу емкостью 50.0 см³, тщательно обмывают фторопластовый стаканчик и промывные воды также помещают в колбу и доводят раствор водой до метки [3-4]. Перерасчет получаемых концентраций в растворе на содержание ГП в твердой фазе проводят по следующему формуле(2):

$$C_{me} = \frac{0,5 \cdot C_{p-pa}}{m_{me}} \quad (2)$$

где C_{me} – содержание компонента в твердой фазе (ГП), мг/кг; C_{p-pa} – содержание в анализируемом растворе, мкг/дм³; m_{me} – навеска твердой фазы в пересчете на абсолютно сухой вес, г.

Методика получения выходной кривой десорбции. Отмывку насыщенного ГП анионита, полученного ЗАО «Далур», осуществляли модельными растворами: дистиллированная вода; серная кислота с концентрацией 0,5%, 1% и 2%. В лабораторную колонку загружали сорбент объемом 100 см³. Промывные растворы подавали непрерывно в колонку снизу вверх со скоростью 25 см³/час (Т:Ж=4:1). Раствор, выходящий из колонки, анализировали на содержание в нем определяемых элементов. Для оценки эффективности промывки анионита АМП определяли содержание примесей в смоле до и после эксперимента.

Обсуждение результатов

Ранее был проведен ряд лабораторных экспериментов по отмывке насыщенного анионита, полученного в ЗАО «Далур», модельными растворами. Получены выходные кривые отмывки насыщенного анионита и построены зависимости степени десорбции элементов от объема пропущенного раствора. Такие элементы как натрий, калий, железо, алюминий и ванадий вымывались из сорбента полностью при использовании только воды, причем, уже при соотношении объемов Т:Ж = 1:5 (выходные кривые для данных элементов аналогичны, поэтому на рис. 1 для примера приведена зависимость для алюминия).

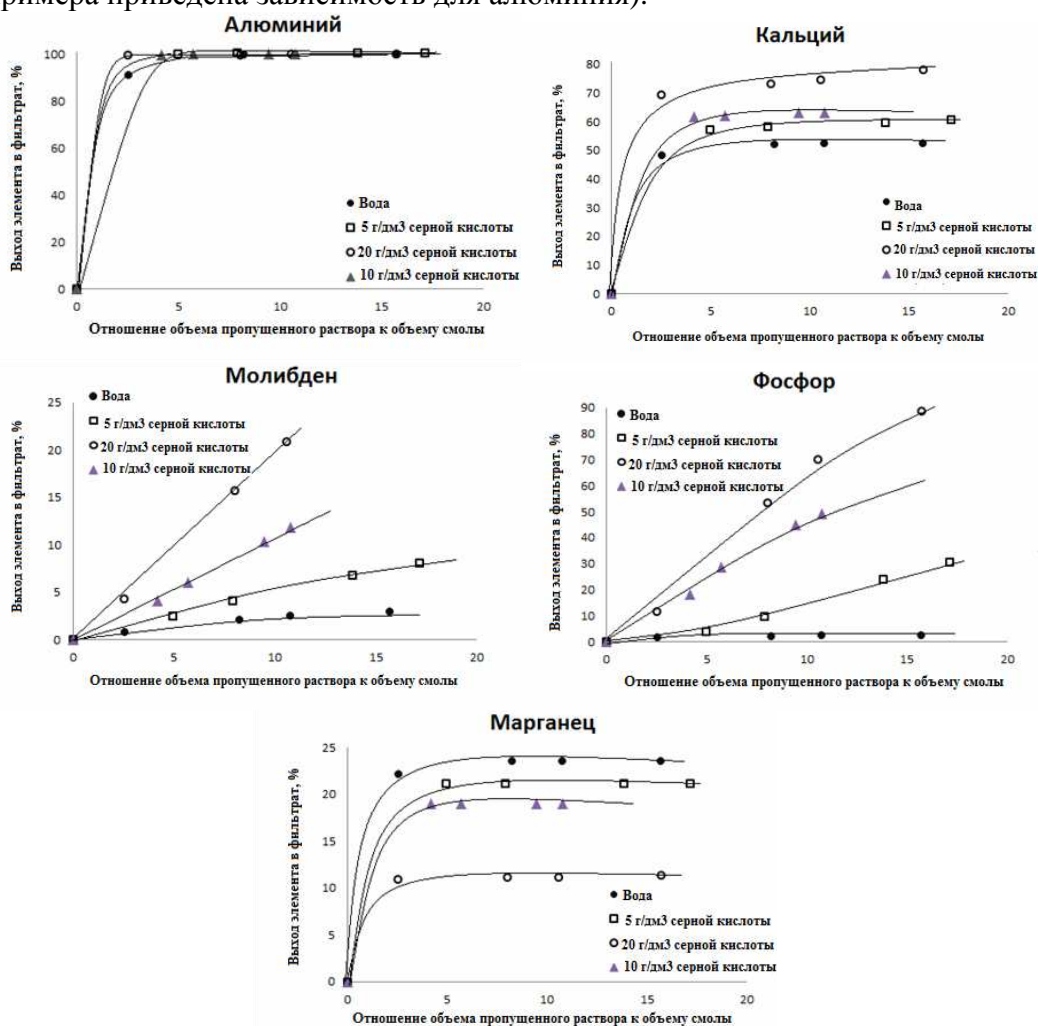


Рис. 1. Зависимость выхода (%) элемента в фильтрат от объема пропущенного раствора десорбента

Ионы кальция, магния, молибдена и фосфора лучше десорбируются при использовании раствора серной кислоты, однако ионы марганца, напротив, хуже вымываются из сорбента при использовании растворов кислот (рис. 1)[5]. Степень десорбции ионов кремния нельзя оценить вследствие неприменимости масс-спектрометрии для их количественного анализа. Принято считать, что кремний из анионита не вымывается, его удаление возможно только щелочными растворами. Количество ионов серы же в фазе сорбента увеличивается с ростом концентрации серной кислоты в промывных растворах. На основании полученных данных рекомендуется использование 2% раствора серной кислоты, так как в данных

условиях наблюдается практически полная десорбция основных примесей. Ввиду невозможности проведения испытаний растворами, приготовленными на воде, было предложено использовать для данных целей товарный регенерат ТР, содержание серной кислоты в которых составляет 20-25 г/дм³.

В условиях технических возможностей ЗАО «Далур» проведены опытно-промышленные испытания по получению уранового концентрата из растворов после десорбции насыщенного анионита АМП от примесей двумя видами промывных растворов: частично нейтрализованным ТР и чистым ТР. Опытные-промышленные испытания проводились на колонне донасыщения (56 м³) и каскаде осаждения и состояли из двух этапов (каждый этап проводили в течение не менее 7 суток):

- промывка насыщенного анионита ТР частично нейтрализованным раствором УАС согласно действующей технологии ЗАО «Далур» и осаждение КПУ из элюата, полученного после десорбции урана из насыщенного анионита;

- промывка насыщенного анионита ТР без нейтрализации и осаждение КПУ из элюата, полученного в результате десорбции урана из насыщенного анионита.

В табл.1 приведены данные по составу уранового концентрата в элюате после промывки насыщенного анионита АМП от примесей частично нейтрализованными растворами ТР (с 0-3 суток) и чистыми растворами ТР (с 3-12 суток). При анализе содержания определяемых элементов до и после выхода из колонны отмечали следующие особенности:

- концентрация В, Al, Fe, Si, S и P снижалась после отмывки (донасыщения);
- концентрация Ca, Mg, Na и Th оставалась постоянной в пределах погрешности и колебания составов промывных растворов до и после отмывки;
- концентрация U в смоле возрастала после операции отмывки (донасыщения) и составляла 35-39 г/дм³.

Таблица 1. Данные по составу уранового концентрата

| Сутки | № пробы | Содержание элемента в ГП, % от содержания урана | | | | | | | |
|----------------------|-----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | F | B | Ca | Mg | Na | S | Si | Th |
| | Элемент | | | | | | | | |
| 1 | ГП(28.11) | 0.065 | 0.089 | 0.289 | 0.415 | 0.118 | 0.711 | 0.642 | 0,412 |
| 3 | ГП(30.11) | 0.036 | 0.067 | 0.242 | 0.397 | 0.146 | 0.593 | 0.485 | 0,429 |
| 5 | ГП(02.12) | - | 0.051 | 0.221 | 0.207 | 0.113 | 0.658 | 0.352 | 0,384 |
| 7 | ГП(04.12) | 0.028 | 0.028 | 0.265 | 0.158 | 0.149 | 0.495 | 0.128 | 0,411 |
| 9 | ГП(06.12) | - | 0.014 | 0.285 | 0.111 | 0.185 | 0.472 | 0.119 | 0,446 |
| 9,5 | ГП(06.12) | 0.021 | 0.019 | 0.215 | 0.098 | 0.198 | 0.376 | 0.098 | 0,398 |
| 11 | ГП(08.12) | - | 0.024 | 0.209 | 0.112 | 0.175 | 0.391 | 0.109 | 0,432 |
| 12 | ГП(09.12) | 0.013 | 0.022 | 0.188 | 0.107 | 0.184 | 0.386 | 0.096 | 0,414 |
| Базовая спецификация | | 0,100 | 0.100 | 1.000 | 0.500 | 0.500 | 4.000 | 2.500 | 2.500 |
| | Элемент | U | Fe | Al | P | Mo | V | K | |
| 1 | ГП(28.11) | 69.85 | 0.120 | 0.021 | 0.047 | 0.129 | 0.008 | 0.022 | |
| 3 | ГП(30.11) | 69.90 | 0.130 | 0.018 | 0.041 | 0.112 | 0.005 | 0.018 | |
| 5 | ГП(02.12) | 69.47 | 0.080 | 0.035 | 0.023 | 0.138 | 0.006 | 0.027 | |
| 7 | ГП(04.12) | 69.34 | 0.070 | 0.016 | 0.014 | 0.098 | 0.005 | 0.023 | |
| 9 | ГП(06.12) | 69.06 | 0.010 | 0.009 | 0.008 | 0.085 | 0.005 | 0.019 | |
| 9,5 | ГП(06.12) | 69.36 | 0.034 | 0.012 | 0.011 | 0.065 | 0.005 | 0.024 | |
| 11 | ГП(08.12) | 69.45 | 0.020 | 0.018 | 0.010 | 0.047 | 0.005 | 0.014 | |
| 12 | ГП(09.12) | 69.21 | 0.025 | 0.015 | 0.017 | 0.071 | 0.006 | 0.017 | |
| Базовая спецификация | | 65,00 | 1.000 | - | 0.700 | 0.300 | 0.060 | 0.200 | |

При анализе маточников отмывки (донасыщения) было выявлено:

- увеличение в них концентрации В, Al, Fe, Si, S, P, а также частичная десорбция U (до 10%) с увеличением кислотности промывных растворов (ТР) (изменение от частично нейтрализованных до чистых ТР);

- постоянную концентрацию в маточниках отмывки наблюдали по элементам Mo, V, Ca, Mg, Na, K и Th, при изменении параметров проведения опытно-промышленных испытаний.

При использовании для промывки растворов ТР без частичной нейтрализации количество примесей в ГП уменьшалось, при этом их содержание в смоле оставалось на прежнем уровне после операции донасыщения, однако концентрация урана в маточниках промывки (донасыщения) возрастала ввиду увеличения рН в отличие от случая при отмывке анионита ТР частично-нейтрализованным растворами УАС. Так наблюдали частичную десорбцию урана из смолы (до 20%), что является нежелательным в технологии.

Заключение

В условиях технических возможностей ЗАО «Далур» и по данным проведенных опытно-промышленных испытаний по отмывке насыщенного АМП от примесей показана возможность получения ГП, соответствующего Базовой спецификации, при использовании в качестве промывных растворов как чистые ТР, так и ТР частично нейтрализованные УАС.

Также отмечено, что при сбросе маточных растворов отмывки в сборник продуктивных растворов возможно накопление примесей (В, Al, Fe, Si, S, P), при этом их содержание возрастало с увеличением кислотности среды при проведении испытаний. Для решения этой проблемы предлагается периодический сброс маточников отмывки в возвратные растворы, отправляемые на полигон, для устранения возможности циклического возрастания содержания примесей в ГП за счет их постепенного накопления в сборнике ПР и постоянного возвращения в технологический цикл.

Предварительная отмывка насыщенного анионита от примесей привела к получению на операции десорбции более чистых элюатов. Осаждение уранового концентрата из получаемых ТР привело к получению ГП отвечающего Базовой спецификации. Содержание элементов в ГП: В, Ca, Mg, S, Si, Fe, P, Mo - снижалось; U, Th, Al, K, V – оставалось на одном уровне; Na - увеличивалось.

Полученные результаты показали, что отмывка насыщенного анионита АМП от примесей оказывает положительное влияние на качество получаемого уранового концентрата в ЗАО «Далур», при одновременном условии осаждения уранового концентрата в оптимальных условиях.

В ходе проведенных работ получены данные о максимальных содержаниях лимитируемых примесей в ТР и маточниках осаждения (карбонатном маточниках), обеспечивающих получение ГП качества, отвечающего Временной базовой спецификации. На основании полученных данных по получению урановых концентратов в оптимальных условиях была оценена эффективность предварительной отмывки анионита от примесей и разработан технологический регламент получения ГП по промежуточному стандарту.

Список литературы

1.Смышляев В.Ю., Рычков В.Н., Дементьев А.А, Головки В.В. и др. Опыт работы предприятия ЗАО «Далур» и сопоставление различных процессов получения урановых концентратов. // Актуальные проблемы урановой промышленности, Сб. докл. IV межд. научно-практической конф. 19-21 сентября 2006. Алматы: ТОО «TangaDesignKazakhstan». 2006. С. 96.

2.Попонин В.Н., Смышляев В.Ю., Дементьев А.А, Рычков В.Н. и др. Производство урановых концентратов из растворов ПВ на ЗАО «Далур». // Актуальные проблемы урановой промышленности, Сб. докл. V межд. научно-практической конф. 18-20 сентября 2008. Алматы: НАК «Казатомпром». 2008. С. 73-77.

3.Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шипков Ю.Д. и др. Технология урана. М.: Атомиздат. 1964. 310 с.

4.Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат. 1978. 336 с.

5.Горощенко Я.Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титанониобатов серноокислотным методом. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1960. 183 с.

Горцунова Ксения Робертовна – ведущий инженер кафедры редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, тел. 89221362136

Рычков Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, директор Физико-технологического института и заведующий кафедрой редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, тел. 89122854062

Смирнов Алексей Леонидович - профессор, д.т.н., профессор кафедры редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, тел. 89126627052

Скрипченко Сергей Юрьевич – к.т.н., младший научный сотрудник кафедры редких металлов и наноматериалов, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, тел. 89122448814

Головки Валерий Васильевич – к.т.н., начальник отдела, ОАО «ВНИПИПромтехнологии», Москва

Соловьев Алексей Александрович - к.т.н., старший научный сотрудник ОАО «ВНИПИПромтехнологии», Москва, тел. 89166262930

Попонин Николай Анатольевич - генеральный директор, ЗАО «Далур», Курганская область

Бабкин Александр Степанович – заместитель директора по производству, ЗАО «Далур», Курганская область

Gortsunova Kseniya R. - chief engineer Chair of Rare Metals and Nanomaterials, Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, 89221362136, e-mail: goretsksya@mail.ru.

Rychkov Vladimir N. - professor, Dr. Sci., director of Physics and technology Institute of Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, e-mail: rych@fti-urfu.ru

Smirnov Alexey L. - professor, Dr. Sci., Chair of Rare Metals and Nanomaterials professor, Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, e-mail: sal@dpt.ustu.ru

Skripchenko Sergey Y. – Ph.D., junior scientific fellow, Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, e-mail: uran233@mail.ru

Golovko Valeriy V. – Ph.D., department head, JSC “VNIPIPT”, Moscow, e-mail: golovko.v.v@vnipt.ru

Solovyov Alexey A., Ph.D., senior scientific fellow, JSC “VNIPIPT”, Moscow, e-mail: soloviev.a.a@vnipt.ru

Poponin Nikolay A. - general manager, CJSC «Dalur», Kurgan Region, e-mail: poponin.n.a@dalur.ru

Babkin Alexander S. - deputy director on production, CJSC “Dalur”, Kurgan Region, e-mail: babkin.a.s@dalur.ru