



УДК 661.183.12:546.791

Кинетика и динамика сорбционных процессов на примере производственных растворов Хиагдинского уранового месторождения

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

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

²ОАО «ВНИИПромтехнологии», Москва

³ОАО «Хиагда», Республика Бурятия

Поступила в редакцию 20.06.2014 г.

Аннотация

В рамках настоящей работы были проведены сорбционные исследования в лабораторных условиях и непосредственно на производстве ОАО «Хиагда». Получены зависимости сорбции урана от содержания серной кислоты и нитрат-ионов в растворах. На основании полученных данных определены оптимальные параметры всех технологических операций установки переработки продуктивных растворов (УППР).

Ключевые слова: продуктивные растворы (ПР), товарный регенерат (ТР), изотерма сорбции, кинетическая кривая, динамический эксперимент

Studies of sorption in the laboratory and in the production "Khiagda" were carried out during the work. Sulfuric acid content and nitrate ions content influences on uranium sorption were investigated. The optimal parameters of all technological operations were based on the obtained data.

Keywords: productive solutions, trade regenerate, sorption isotherm, kinetic curve, dynamic experiment

Введение

В условиях сегодняшнего рынка, когда стоимость урана резко снизилась, необходимо целенаправленно совершенствовать технологию извлечения урана из производственных растворов для снижения себестоимости его производства. Основным из возможных путей оптимизации процесса является глубокое исследование и моделирование всех операций сорбционного технологического цикла.

Эксперимент

Реагенты и оборудование. Азотная кислота (х.ч. ГОСТ 4461-77), серная кислота (х.ч. ГОСТ 4204-77), уранила нитрат, аммония нитрат (х.ч.). ICP-AES спектрометр Optima 4300 DV (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).

Для получения изотермы сорбции урана из сернокислого раствора. 2 см³ сорбента приводили в контакт с 1.0 дм³ исходного сернокислого раствора (5.2 г/дм³) с содержанием урана 21, 61, 92 и 185 мг/дм³, при температуре 6-8°C, время контакта фаз составляло 24 и 72 часа. Модельные растворы готовили на дистиллированной воде с добавлением нитрата уранила и серной кислоты. Реальные продуктивные растворы (ПР) для снижения содержания по урану пропускали через сорбционную колонку с анионитом АМП. Изотермы сорбции урана из ПР с различной кислотностью среды получали при температуре 4-6°C и времени контакта фаз 24 часа. Также проведены исследования на реальных объектах в цехе УППР ОАО «Хиагда».

Для получения изотермы сорбции урана при различной концентрации нитрат-ионов в производственных растворах в операциях сорбции и донасыщения 1.0 дм³ ПР с содержанием урана 100 мг/дм³, серной кислоты 3.5 г/дм³ и нитрат-ионов: 0.1;0.25;0.5 и 1.0 г/дм³ приводили в контакт с навеской сухого анионита после операции конверсии (содержанием урана в смоле менее 0.5 г/дм³) на 54 часа. Для изучения влияния нитратного фона на операцию донасыщения использовали 2 см³ анионита после сорбции с содержанием урана 26.25 г/дм³, которые приводили в контакт с 1.0 дм³ ПР (содержание урана – 17.2 г/дм³, серной кислоты – 8.5 г/дм³ и нитрат-ионов – 49.5;60.0;70.0 и 80.0 г/дм³) на 27 часов.

Кинетические кривые сорбции снимали на проточных производственных растворах для чего через пластиковую емкость объемом 10 дм³ пропускали проточные ПР с содержанием урана 80-100 мг/дм³. В емкость помещали на определенное время сетчатые реакторы из нержавеющей стали, в которые находились 2 см³ анионита АМП. После контакта смолы с проточным раствором реакторы извлекали и анализировали сорбент на содержание в нем урана. Для загрузки в реакторы использовали анионит АМП используемый непосредственно в технологическом цикле (регенерированный), а также свежий товарный АМП, предварительно переведенный в SO₄²⁻ форму. Также проведен длительный кинетический эксперимент в лабораторных условиях с использованием модельного раствора. Содержание урана в растворе составляло 138 мг/дм³, серной кислоты – 5.2 г/дм³, время контакта фаз 95 часов. Раствор, из которого проводили сорбцию урана обновляли 2 раза в сутки, так, чтобы убыль урана из объема раствора составляла менее 5%.

Для получения выходных кривых сорбции в колонку с термостатируемой рубашкой загружали сорбент и подавали продуктивные урансодержащие растворы снизу вверх. Выходящий из колонки раствор анализировали на содержание в нем

урана. Проведение сорбции прекращали, если концентрация урана в растворе на выходе из колонки была равна концентрации раствора на ее входе.

Для определения более точного значения кинетического коэффициента для заданной системы, использовали формулу (2):

$$v = \Delta t (C_{\text{посл}} - C_1) / K_k \ln(C_{\text{исх}} / C_1) \quad (2)$$

где C_1 – концентрация урана в первой пробе раствора, мг/дм³; $C_{\text{посл}}$ – концентрация урана в последней пробе раствора, мг/дм³; Δt – время между отбором последней и первой пробами раствора, час; K_k – коэффициент концентрирования урана.

Кривые десорбции моделировали аналогичным образом. Зависимость получена непосредственно на УППР ОАО «Хиагда». Удельная объемная скорость пропускания десорбирующего раствора (100 г/дм³ нитрата аммония и 15 г/дм³ серной кислоты) составляла 1 объем раствора через 1 объем смолы за 1 час (Т:Ж = 1:1), загрузка колонки – 30 см³, $C(U)_{\text{смоле исх}} = 44$ г/дм³, $C(U)_{\text{смоле конечн}} = 0.8$ г/дм³. Кривую денитрации моделировали аналогично. Удельная объемная скорость пропускания денитрирующего раствора (70 г/дм³ серной кислоты) равнялась - Т:Ж = 1:1 за 1 час. Содержание нитрат-ионов в смоле до начала денитрации – 61 г/дм³, остаточное содержание – 0.26 г/дм³.

В работе также оценивалась зависимость емкости анионита по урану от высоты слоя сорбента в колонне для чего на УППР ОАО «Хиагда» отбирались пробы анионита по высоте колонн специальным пробоотборником с интервалом 1 м, начиная от дна колонн до их верхнего слоя. Отбор проб производили во время передвижек смолы с отключением колонн от подачи растворов. Анионит анализировали на содержание урана и строили кривые распределения сорбируемости урана по высоте колонн.

Обсуждение результатов

При анализе полученных данных (табл. 1-2) при переходе от одной операции к другой внутри одного технологического цикла видно распределение элементов по фазам и места их концентрирования на различных переделах.

Бор. Установлено, что бор не сорбируется, так как содержание его в ПР и маточниках одинаково, при этом его концентрирование происходит в товарном регенерате и, соответственно, выводится он из цикла вместе с ГП.

Кальций и магний в процессе сорбции также не участвуют, что видно по балансу между ПР и маточниками. В технологическую цепочку они вовлекаются вместе с передвигаемым анионитом в его порах и межзерновом пространстве, так как промывка сорбента после сорбции на производстве не предусмотрена. Выводятся данные элементы из цикла с ГП и маточниками осаждения, которые в свою очередь используются вторично в технологии, что служит периодическим источником накопления данных элементов.

Поведение железа аналогично поведению кальция и магния. Однако часть его, скорее всего, сорбируется в объеме сорбента ввиду действия доннановского равновесия, так как его концентрация в ТР возрастает по сравнению с концентрацией в десорбирующем растворе. При уменьшении рН растворов железо частично выпадает в осадок, что наблюдается при нейтрализации ТР и осаждении уранового концентрата.

Натрий, калий, ванадий присутствуют на всех этапах технологического цикла и нигде не концентрируются.

Молибден до 50% сорбируется анионитом и на стадии десорбции концентрируется в ТР, причем при частичной нейтрализации ТР не выпадает в осадок. Часть молибдена переходит на стадию осаждения ГП, а остальная его часть десорбируется на стадии конверсии АМП в маточниках конверсии, которые в свою очередь возвращаются в цикл.

Таблица 1. Результаты анализа технологических растворов ОАО «Хиагда»

№ п/п	Элемент	Содержание элемента в производственном растворе, мг/дм ³					
		ПР	Маточники сорбции средние	ТР до нейтрализации	Маточники донасыщения	Маточники конверсии	Маточники осаждения
1	В	0.17	0.18	1.52	0.32	0.13	0.23
2	Са	387.46	392.9	262.85	299.16	288	161.3
3	Mg	609.2	612.98	358.68	492.49	501.02	327.1
4	Fe _{общ}	535.1	604.1	303.1	562.3	402.6	0.25
5	К	72.38	84.56	48.17	57.07	58.97	30.32
6	Мо	1.47	1.56	25.06	5.56	17.21	0.19
7	Na	203.63	192.99	123.1	142.42	138.3	79.81
8	Р	68.00	67.04	31.21	138.68	26.89	0
9	S	6945.56	6858.08	18791.1	13752.6	10546.7	12322
10	Si	76.56	81.65	32.07	101.81	36.43	0.35
11	Th	1.01	1.15	0.34	8.83	0.49	<0.1
12	U	84.52	<0.3	15224.5	364.47	187.93	3.98
13	V	3.55	3.35	1.32	3.46	0.65	0.01

Таблица 2. Результаты анализа рабочего анионита АМП с ОАО «Хиагда»

№ п.п.	Определяемый элемент	Содержание элемента в анионите, мг/дм ³			
		Сорбция	Донасыщение	Десорбция	Конверсия
1	U	23600,5	45320,0	761,3	653,2
2	В	4,3	1,3	1,3	2,0
3	Са	85,8	50,5	32,5	23,8
4	Fe _{общ}	736,0	636,5	118,5	219,8
5	К	4,3	5,8	3,5	0,4
6	Mg	50,5	47,3	31,5	12,5
7	Мо	529,5	467,3	259,5	795,0
8	Na	23,3	26,0	21,0	10,3
9	Р	436,3	372,8	41,8	49,5
10	S	22497,5	23540,0	7550,0	9062,5
11	Si	134,8	617,5	216,5	457,0
12	Th	37,5	36,8	18,8	1,5
13	V	15,0	14,0	6,0	18,5

Фосфор вовлекается в цикл сорбции за счет физической и, возможно, частично химической сорбции в объеме сорбента. На стадии донасыщения часть его вымывается в маточные растворы, а остальное количество оказывает отрицательный эффект на десорбцию. При большом фоне нитрат-ионов (до 80 г/л), оказывающем высаливающее действие на компоненты ТР (уран и фосфор), выпадает осадок состава $UO_2NH_4PO_4$ ($PP=4.4 \cdot 10^{-27}$) [1-2]. Выпадающий осадок накапливается в

верхних карманах колонн десорбции и с переливом раствора попадает в ТР.

Фосфор, попадающий на стадию осаждения, выводится из цикла с ГП полностью, так как его присутствие в маточниках осаждения не обнаружено.

Сера, поведение которой в технологии уже широко изучено. Единственное, на что следует обращать внимание – тонкое регулирование рН среды на каскаде осаждения, так как именно на данном переделе происходит очищение уранового концентрата от сульфатов.

Поведение кремния в сорбционных процессах достаточно изучено. Использование в технологии гелевого анионита АМП более стойкого к отравлению кремнием, чем ранее используемый пористый АМ-п, обуславливает практическое отсутствие его сорбции. Присутствие кремния в цикле в основном связано с его миграцией между зернами анионита.

Поведение тория аналогично поведению остальных катионов в технологическом цикле, но заметное увеличение его содержания наблюдается в маточных растворах донасыщения и ТР, что указывает на его частичную сорбцию анионитом, а также на соосаждение с урановым концентратом.

Полученные изотермы сорбции урана из реальных ПР и модельных растворов на анионите АМП при 24 и 72 часовом контакте фаз (6-8°С) оказались аналогичными для случая модельных растворов и представлены на рис.1. При пониженных температурах кинетика сорбции урана на анионите осложнена, что подтверждается характером кривых, далеких от установления равновесия даже при длительности эксперимента 72 часа.

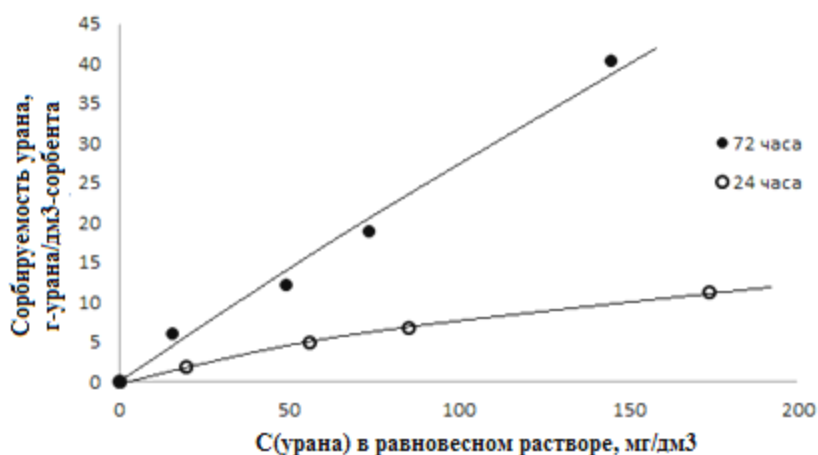


Рис. 1. Изотермы сорбции урана из модельных растворов при $T = 6-8^{\circ}\text{C}$

Полученные зависимости сорбции урана от содержания в ПР серной кислоты приведены на рис.2. Зависимости величины сорбции урана анионитом АМП от концентрации нитрат-ионов в производственных растворах на операциях сорбции и донасыщения приведены на рис. 3-4 соответственно.

За время проведения кинетического эксперимента – 24 часа, анионитом не достигалось состояния насыщения. Полученные кинетические зависимости сорбции урана для периода времени 95 часов и температуры ПР 4-6°С на модельном растворе представлены на рис. 5. Для каждого периода времени были рассчитаны значения кинетического коэффициента, составившие от 0.11 до 0.36 для времени контакта фаз от 7 до 95 часов соответственно.

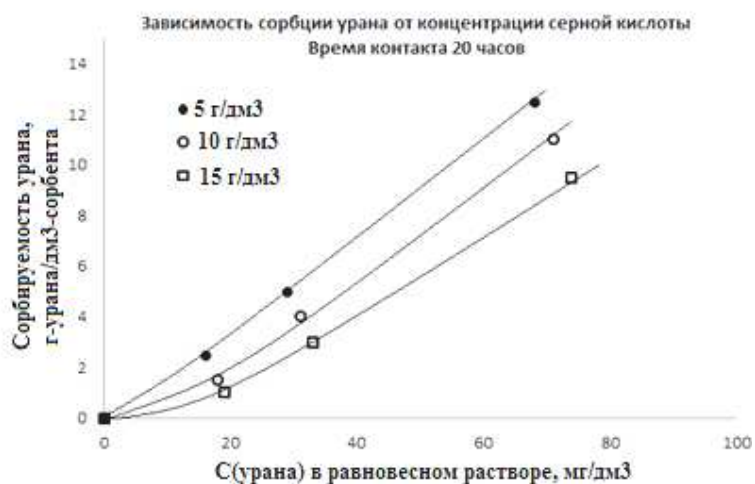


Рис. 2. Зависимости сорбции урана из ПР ОАО «Хиагда» от содержания серной кислоты в растворах при $T=8-10^{\circ}\text{C}$



Рис. 3. Зависимость сорбции урана от концентрации нитрат-ионов на операции сорбции

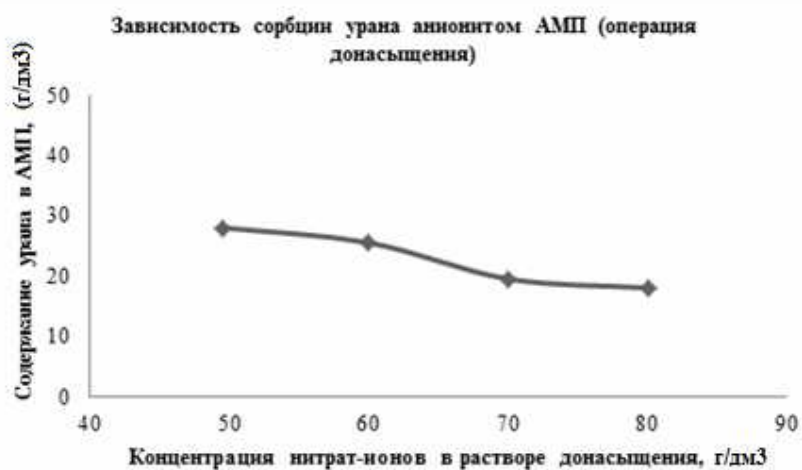


Рис. 4. Зависимость сорбции урана от концентрации нитрат-ионов на операции донасыщения

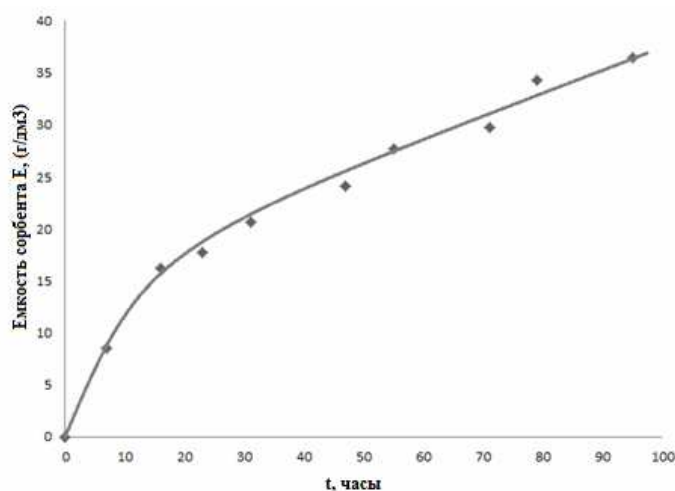


Рис. 5. Кинетическая кривая сорбции урана на анионите АМП из модельного раствора при температуре 4-6°С

Динамические испытания подтвердили данные статических экспериментов (изотермы сорбции). На основании смоделированных процессов сорбции с применением различных геометрий колонн и скоростей фильтрации растворов через анионит определены оптимальные условия: внутренний диаметр колонки – 9 мм, высота слоя сорбента 290 мм, объем загрузки сорбента – 30 см³. Для выявления влияния формы геометрии колонн на сорбцию получены кривые десорбции урана и конверсии анионита в различных режимах. Распределение емкости анионита по урану в зависимости от высоты слоя в колонне представлено в табл. 3. На стадии сорбции величина полной обменной емкости анионита по урану не достигалась, этим доказана необходимость операции донасыщения в технологическом цикле.

Таблица 3. «Вертикальный» срез колонн, содержание урана в смоле (г/дм³)

Высота отбора анионита от дна колонны, м	Операция сорбции	Операция донасыщения	Операция десорбции (2 колонны)	Операция конверсии
0	26.75	46.50	46.00	0.60
1	19.25	42.75	40.25	0.75
2	17.50	38.25	33.25	-
3	11.50	35.25	27.50	-
4	7.00	32.75	22.00	-
5	2.25	29.50	18.25	-
6	4.00	26.50	15.75	-
7	1.75	25.75	15.75 (вторая колонна)	-
8	1.25	-	13.00	-
9	0.70	-	10.25	-
10	-	-	8.25	-
11	-	-	5.25	-
12	-	-	2.75	-
13	-	-	1.25	-
14	-	-	0.75	-

Заключение

В данной работе выявлена необходимость моделирования процессов исходя из объемных удельных соотношений фильтруемого раствора и сорбента. Полученные зависимости сорбции урана из ПР ОАО «Хиагда» от содержания серной кислоты в растворах при температуре 8-10°C ($C(U)_{исх}=93$ мг/дм³) и времени контакта фаз 20 часов можно применять для прогнозирования процесса сорбции.

По выходной кривой сорбции найдена рабочая емкость анионита АМП – 24 г/дм³, что согласуется с существующим технологическим регламентом на ОАО «Хиагда». Смола, выходящая из стадии сорбции должна соответствовать емкости по урану не менее 28 г/дм³, учитывая высоту сорбционных колонн и слоя защитного действия сорбента, достижение установленного параметра является выполнимым при часовой нагрузке на 1 объем смолы 5 объемов ПР.

Полученные выходные кривые десорбции показали оптимальное содержание урана в ТР 18 г/л при десорбции растворами (100 г/л нитрата аммония и 15 г/л серной кислоты) и соотношением 1 объем раствора через 1 объем смолы за 1 час (Т:Ж = 1:1). При переносе на промышленные масштабы и геометрию колонн десорбция металла будет достигаться при соотношении 2.5 объема раствора через 1 объем смолы за 1 час. Моделирование операции денитрации подтвердило необходимость ее проведения в соответствии с технологическим регламентом: конверсия раствором серной кислоты 70 г/дм³ и соотношением 1 объем раствора через 1 объем смолы за 1 час (Т:Ж = 1:1).

Показана классическая зависимость увеличения содержания нитрат-ионов в растворе, снижает сорбцию урана анионитом АМП. Источниками нитрат-ионов на стадии сорбции является как ПР, так и растворы, увлекаемые с анионитом со стадии конверсии и нитрат-ионы, находящиеся в сорбированном состоянии в фазе АМП. На стадии донасыщения увеличение концентрации нитрат-ионов приводит к уменьшению сорбируемости урана на АМП, однако, не так сильно их влияние, как в случае сорбции. Это обусловлено высоким содержанием урана в самом растворе донасыщения, приготавливаемом на основе ТР.

Также определено, что при существующей динамической нагрузке на колонны сорбции (соотношение потоков Т:Ж и линейные скорости движения ПР через колонны) внутри тела колонны образуются каналы или области, по которым течение растворов предпочтительнее. В других колоннах технологического цикла ситуация обстоит благоприятнее, так как динамические нагрузки на них меньше, соответственно распределение слоев сорбции или десорбции урана является плавным и относительно равномерным.

Список литературы

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 4-е изд. Перераб. и доп. М.: Химия. 1971. С.104.
2. Guettaf H. et al. Concentration-Purification of Uranium from an Acid Leaching Solution.// J. PhysicsProcedia. 2009. N. 2.P. 765-771.

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

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

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

Головко Валерий Васильевич - к.т.н., начальник отдела, ОАО «ВНИПИПромтехнологии», Москва

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

Дементьев Алексей Андреевич - генеральный директор, ОАО «Хиагда», Республика Бурятия

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

Skrpichenko 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

Dementyev Alexey A. - Ph.D., general manager, JSC “Khiagda”, Republic of Buryatia