

На правах рукописи



ТИТОВА Светлана Михайловна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА
ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО
ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург-2019

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Смирнов Алексей Леонидович

Официальные оппоненты: **Пимнева Людмила Анатольевна**

доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»; заведующий кафедрой общей и специальной химии Строительного института;

Свиридов Алексей Владиславович

кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «14» мая 2019 г. в 16:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=288981>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Атомная энергетика стремительно развивалась на протяжении последних нескольких десятилетий и к 2013 году обеспечивала 11 % мировой потребности в электроэнергии.

В современном обществе сложилось противоречивое отношение к атомной энергетике. Эксплуатация АЭС всегда связана с рисками радиоактивного загрязнения окружающей среды вследствие возможных сбоев в работе ядерных реакторов. Также загрязнения радионуклидами может произойти и в процессе переработки облученного ядерного топлива. С другой стороны, эксплуатация ядерных установок полностью исключает выбросы углекислого газа в атмосферу, замедляя тем самым наступление глобального потепления. Необходимость атомной энергетике в использовании наукоемких технологий определяет и научно-технический прогресс стран.

Дальнейшее развитие данной отрасли определяется растущим потреблением энергии и в перспективе обусловит повышение спроса на урановое сырье. По данным аналитических компаний, потребности в уране, необходимом для функционирования ядерных реакторов, к 2030 году возрастут с 73 до 88 тыс. т. в год. Сокращение добычи на действующих рудниках приведет к дефициту урана на мировом рынке, для удовлетворения которого потребуются разработка новых месторождений.

В настоящее время основным методом добычи урана является скважинное подземное выщелачивание (СПВ). Добычу и производство концентрата природного урана методом СПВ на территории Российской Федерации осуществляют два предприятия: АО «Далур» (Зауральский урановорудный район) и АО «Хиагда» (Витимский урановорудный район).

Акционерное общество «Далур» с начала 2000-х годов ведет активную промышленную отработку месторождения Далматовское. Недавно введены в эксплуатацию блоки Хохловского месторождения. В настоящее время АО «Далур»

ведет работу по подготовке к освоению месторождения Добровольное, расположенного в Звериноголовском районе.

В зависимости от гидрогеологических условий залегания рудного тела и химического состава минералов, для каждого месторождения, подготавливаемому к добыче урана методом СПВ, требуется не только тщательная проработка реагентной схемы выщелачивания, но и обоснованный выбор технологии дальнейшей переработки продуктивных растворов. Состав водоносного горизонта месторождения Добровольное, по данным геологоразведки, отличается повышенной минерализацией. При реализации для добычи урана на данном месторождении сернокислотной схемы выщелачивания содержание хлорид-иона в продуктивных растворах составит 7 – 9 г/дм³. Известно, что присутствие значительного количества хлорид-ионов, в следствие их конкурентного влияния, подавляет сорбцию урана из продуктивных растворов и приводит к значительному снижению емкости ионитов. Поэтому, разработка технологии извлечения урана из сернокислых продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов, несомненно, является актуальной задачей.

Конечным продуктом уранодобывающих заводов является концентрат природного урана, получаемый на стадии нейтрализации регенерата насыщенного сильноосновного анионита. Требования к химическому составу готовой продукции регламентированы Базовой спецификацией – стандартом, действующим на территории РФ. Одной из задач Российских предприятий является приведение качества уранового концентрата в соответствие международному стандарту ASTM C967-13. Именно поэтому разработка технологии осаждения уранового концентрата, обеспечивающей содержания примесных элементов в готовом продукте, ниже лимитов, установленных стандартом ASTM, также является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

На данный момент опубликовано значительное количество статей по теме извлечения урана из хлоридных растворов. Большая часть работ посвящена извлечению урана из данного вида сырья методом жидкостной экстракции. Однако

переработка продуктивных растворов в промышленных масштабах экстракционным методом не эффективна. Также опубликованы результаты исследований сорбции урана из сернокислых растворов сильноосновными и слабоосновными ионитами промышленных марок, для которых сорбция урана значительно снижается в присутствии хлорид-ионов. Поэтому важной задачей является поиск ионита с минимальной потерей емкости по урану при повышении содержания Cl^- -ионов в ПР СПВ, либо ионита, емкость которого изначально настолько высока, что снижение ее величины, обусловленное влиянием хлорид-ионов, в итоге, позволит работать предприятию без потери производительности.

Готовой продукцией предприятий, добывающих уран методом СПВ, является химический концентрат - полиуронат аммония (ПУА). На предприятиях РФ реализуется технология осаждения уранового концентрата нейтрализации товарных десорбатов раствором углеаммонийной соли. Качество ГП ориентировано на внутренний Российский стандарт – Базовую спецификацию. Необходимость улучшения качества готовой продукции до требований международного стандарта ASTM C967-13 ставит задачу выбора реагентной схемы нейтрализации товарных десорбатов, обеспечивающей высокую чистоту химконцентрата. На предприятиях АО «НАК «Казатомпром» применяется технология осаждения пероксида урана, позволяющая получать готовый продукт, удовлетворяющий требованиям международного стандарта. Однако, внедрение данного способа осаждения поставит необходимость внесения существенных изменений в технологическую цепочку отечественных предприятий. Кроме того, при выборе схемы нейтрализации ТД необходимо руководствоваться и низкой ценой реагента-осадителя. В ряде работ сообщается о возможности использования аммиака для получения концентрата урана, соответствующего по примесному составу, стандарту ASTM. На сегодняшний день процесс осаждения урана аммиаком изучен довольно подробно. Однако, разработку технологии для ее успешной адаптации необходимо вести с учетом режимов работы действующего производства, а также исходя из параметров нарабатываемых товарных десорбатов.

Цель и задачи исследования

Цель исследования - разработка технологии сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения концентрата урана, удовлетворяющего требованиям стандарта ASTM C967-13.

Достижению поставленной цели способствует решение следующих **задач**:

1. Определить значения сорбционных характеристик ряда ионитов по отношению к урану при извлечении из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов.

2. Исследовать процесс десорбции урана из фазы насыщенного ионита различными десорбирующими растворами. Определить значения степени десорбции урана. Выбрать состав десорбирующего раствора для эффективного ведения процесса.

3. Изучить процесс осаждения урана из десорбатов карбонатными растворами и аммиаком. Определить элементный состав концентратов урана, установить режимы процесса осаждения, позволяющие получать концентраты высокого качества.

4. Разработать технологию сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения концентрата урана, удовлетворяющего требованиям стандарта ASTM C967-13.

5. Испытать разработанную технологию в условиях производства.

Научная новизна исследования:

1. Впервые определены значения сорбционных характеристик (СОЕ, ДОЕ, ПДОЕ) винилпиридинового ионита Axionit VPA-2 по отношению к урану при извлечении из сульфатно-хлоридных растворов, построены и описаны изотермы сорбции. Установлено влияние рабочей формы ионита, а также концентрации хлорид-ионов в растворе на величину емкости по урану. Сорбция урана винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2 лимитируется диффузией внутри зерна ионита.

2. Раскрыт механизм сорбции урана из сульфатно-хлоридных растворов винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2. Выявлено, что уран извлекается ионитом, находящимся в рабочей Cl^- - форме, по ионообменному механизму в виде аниона $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, а также по реакции присоединения в виде катиона UO_2Cl^+ . Механизм сорбции урана ионитом, переведенным в рабочую SO_4^{2-} - форму, аналогичен.

3. Рассчитаны значения степеней десорбции урана из фазы насыщенного винилпиридинового ионита, и определено влияние состава десорбирующего раствора на эффективность десорбции урана. Выявлено, что максимальное значение степени десорбции урана обеспечивается при использовании в качестве десорбирующего раствора смеси нитрата аммония (85 г/дм^3) и серной кислоты (25 г/дм^3).

4. Определен элементный и фазовый состав урановых концентратов, полученных при нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов комбинированным методом: на первой стадии - аммиаком, на второй стадии - раствором углеаммонийной соли. Полученный осадок состоит из одной фазы $\text{U}_2(\text{NH}_3)\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и по элементному составу удовлетворяет требованиям стандарта ASTM C 967-13.

5. Определено влияние режимов ведения процесса осаждения аммиаком на фазовый и элементный состав концентратов урана. Осаждение урана методом одновременного сливания растворов при pH 6,7 - 7,5 по элементному составу удовлетворяет требованиям стандарта ASTM C 967-13.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработана технология сорбционной переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урана с высоким содержанием хлорид-ионов для внедрения в производственный цикл при отработке месторождения Добровольное (АО «Далур»).

2. Двухстадийная технология нейтрализации нитратно-сернокислого десорбата аммиаком и растворами углеаммонийной соли позволяет получать химконцентрат с содержанием урана не менее 67 %, влажностью не более 1,65 %,

удовлетворяющему по примесному составу требованиям международного стандарта ASTM C967-13, и высоким значением насыпной плотности. Технология внедрена в действующий производственный цикл АО «Далур».

3. Метод нейтрализации нитратно-серноокислых десорбатов аммиаком позволяет получать концентрат с массовой долей урана не менее 71 %, с содержанием элементов, не превышающим лимитов стандарта ASTM C967-13. Технология внедрена на действующем производстве АО «Далур».

Методология и методы исследования

Для интенсификации процесса перемешивания при исследовании сорбционных процессов в статическом режиме использовали лабораторный шейкер IKA KS 3000 i control (ИКА, Германия). Фильтрация растворов при изучении процессов сорбции и десорбции в динамическом режиме осуществляли при помощи перистальтического многоканального насоса IPC Ismatec (Германия) и автоматического коллектора фракций LAMBDA OMNICOLL (Швейцария). Содержание элементов в продуктивных и возвратных растворах, товарном десорбате, маточных растворах осаждения и концентратах урана определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2100 DV (Perkin Elmer, США) и методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборах ELAN 9000 и NexIon 350 X (Perkin Elmer, США). Рентгенофазовый анализ урановых концентратов проводили при помощи дифрактометра STOE STADI P (STOE, Germany). Для идентификации фаз использовали базу данных порошковой рентгеновской дифракции ICDD PDF-2. Массовую долю каждой фазы в образце концентрата определяли методом Ритвельда. Гранулометрический состав образцов суспензий и порошков высушенных концентратов определяли методом лазерной дифракции по ГОСТ Р 8.777 – 2011 на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus (Fritch, Германия). Форму частиц концентратов исследовали при помощи инвертированного оптического микроскопа Olympus GX-51 (Япония) с использованием программного обеспечения SIAMS Photolab. Микроструктуру порошков концентратов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV (Япония).

Удельную поверхность порошков концентратов измеряли при помощи автоматического анализатора NOVA 1200e (Quantachrome, США) методом БЭТ. ИК-спектры образцов концентратов получали на спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия). Термогравиметрический анализ проводили на приборе Mettler Toledo TGA/SDTA 851 e (Швейцария), обработку результатов вели при помощи программного обеспечения STARe SW 9.10.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования сорбции урана ионитами из сульфатно-хлоридных растворов и обоснование выбора ионита для разработки схемы извлечения урана из хлоридсодержащих серноокислых продуктивных растворов.

2. Обоснование выбора эффективной схемы десорбции урана из фазы насыщенных ионитов.

3. Результаты исследования процесса осаждения урана из нитратно-серноокислых десорбатов комбинированным методом: на первой стадии – аммиаком, на второй стадии растворами углеаммонийной соли.

4. Результаты исследований процесса нейтрализации нитратно-серноокислых десорбатов аммиаком для получения готового продукта, соответствующего требованиям ASTM C967-13.

5. Принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения уранового концентрата, удовлетворяющего требованиям ASTM C 967-13.

6. Результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ) технологии получения концентрата урана при нейтрализации нитратно-серноокислого десорбата аммиаком и комбинированным способом.

Степень достоверности и апробация результатов. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами опытно-промышленных испытаний, что указывает на высокую степень их достоверности. Аппаратурное оформление исследуемых процессов включало в себя новое современное оборудование, методики проведения экспериментов соответствуют требованиям

ГОСТ. Результаты анализа элементного состава проб получали по аттестованным методикам аккредитованной аналитической лаборатории УрФУ, а также аккредитованной лаборатории АО «Далур».

Результаты работы представлены в форме устных и стендовых до-кладов на конференциях: VIII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности» (3-5 августа 2017 г., г. Астана, Республика Казахстан); XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова (25-27 апреля 2018 г., г. Екатеринбург) – награждена дипломом за лучший стендовый доклад; Пятой Международной молодежной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018», посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (14-18 мая 2018 г., г. Екатеринбург); Седьмой Международной конференции International Conference on Ion Exchange (ICIE) 2018 (10-13 сентября 2018 г., г. Джокьякарта, Индонезия).

Технологии осаждения урана комбинированным способом и нейтрализации товарного регенерата аммиаком испытаны в отделении осаждения и затарки ГП на УППР АО «Далур» и внедрены в производство.

Личный вклад автора

Сбор и систематизация теоретических сведений, проведение экспериментов, обработка аналитических данных и расчеты выполнены лично автором. Обсуждения результатов исследований, а также опытно-промышленные испытания на АО «Далур», осуществлялись под руководством профессора, д.т.н. А. Л. Смирнова.

Публикации

По результатам исследований, проведенных в рамках данной работы, опубликовано 10 научных работ: 3 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science; 1 патент РФ на изобретение; 6 тезисов в сборниках докладов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает в себя список обозначений и сокращений, введение, литературный обзор, методики исследования, основную часть, состоящую из трех разделов, заключение, список литературы и три приложения. Диссертация представлена на 177 листах, включает 56 рисунков, 34 таблицы, 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных по теме диссертации. Описаны существующие способы переработки сернокислых продуктивных урансодержащих растворов, рассмотрена возможность применения различных растворов для десорбции урана из фазы насыщенных ионитов. Изложено описание различных методов извлечения урана из хлоридсодержащих растворов, в частности, метод анионного обмена. Приведен обзор данных по нейтрализации товарных десорбатов и получению концентратов урана различными реагентами-осадителями.

Во **второй главе** приводится описание методик проведения экспериментов и анализа, параметры рабочих растворов, перечислено используемое оборудование. Представлен перечень выбранных для исследования синтетических анионообменных смол. Определены значения основных характеристик ионитов: влажность, удельный объем, коэффициент набухания, гранулометрический состав, насыпная плотность, механическая прочность.

В **третьей главе** представлены результаты исследования сорбционных свойств ионитов по урану. Значения статической обменной емкости (СОЕ) ионитов по урану при извлечении из сернокислых продуктивных растворов (ПР) без избытка хлорид-ионов увеличивается в ряду: Tulsion A-233U → Lewatit K6367 → АМП → Purolite A660/4759 → A560 equivalent → Axionit VPA-2. Наименьшими

значениями COE (9 кг/м³) обладают иониты с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных группировок: Tulsion A-233U и Lewatit K6367. Иониты данных марок для дальнейших исследований не применялись. Емкость бензилпиридинового ионита АМП не превышала 13 кг/м³. Наилучшими сорбционными свойствами обладает макропористый ионит с винилпиридиновыми функциональными группировками Axionit VPA-2, COE по урану для него составляет 18,62 кг/м³.

Для оценки влияния избытка хлорид-ионов на емкостные характеристики ионитов сорбцию урана вели из ПР с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³. Значения COE по урану снижаются для всех без исключения ионитов: для АМП, Purolite A660/4759 и A560 equivalent значение COE по урану снизилось в 2,5-4 раза; для ионита Axionit VPA-2 снижение COE минимально - лишь в 1,2-1,4 раза.

Определено влияние рабочей формы ионитов на величину COE. Применение ионитов в хлоридной форме обуславливает повышение сорбционной емкости более чем на 15 % по сравнению с сульфатной формой (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние хлорид-ионов и формы ионитов на статическую обменную емкость по урану при сорбции из продуктивных растворов

№	Марка ионита	Форма ионита	COE (ПР с Cl ⁻)		COE (ПР без Cl ⁻)	
			кг/м ³	кг/т	кг/м ³	кг/т
1	АМП	SO ₄ ²⁻	3,20	8,64	13,10	35,38
		Cl ⁻	3,16	8,54	-	-
2	Purolite A660/4759	SO ₄ ²⁻	5,45	13,66	17,36	43,55
		Cl ⁻	7,44	18,66	-	-
3	Axionit VPA-2	SO ₄ ²⁻	13,15	36,83	18,62	52,15
		Cl ⁻	15,17	42,47	-	-
4	A560 equivalent	SO ₄ ²⁻	5,06	17,72	14,79	51,77
		Cl ⁻	6,73	23,55	-	-

Механизм сорбции урана винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2 из сернокислых растворов с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ исследовали методом ИК-спектроскопии (рисунок 1). Установлено, что уран извлекается ионитом Axionit VPA-2 в рабочей Cl⁻ - форме по механизму ионного обмена в виде сульфатного анионного комплекса [U₂O₅(SO₄)₂]²⁻, на что указывает появление

полосы поглощения в области 645 см^{-1} . Пик поглощения в области 957 см^{-1} соответствует колебаниям связи U-O молекулы уранилхлорида. В смешанных сульфатно-хлоридных растворах с концентрацией хлорид-ионов $0,25 \text{ моль/дм}^3$ анионные хлоридные комплексы уранила отсутствуют. Сорбция хлоридных катионов уранила в данных условиях не возможна. Следовательно, сорбция урана в виде хлоридных комплексов осуществляется по реакции присоединения катиона UO_2Cl^+ к хлорид-иону, связанному с функциональной группировкой, в результате чего в фазе ионита образуется соединение уранилхлорид. Аналогичный механизм сорбции урана предполагается и для Axionit VPA-2 в SO_4^{2-} - форме, причем извлечение урана в виде катиона UO_2Cl^+ по реакции присоединения происходит за счет частичного перехода ионита из сульфатной в хлоридную форму.

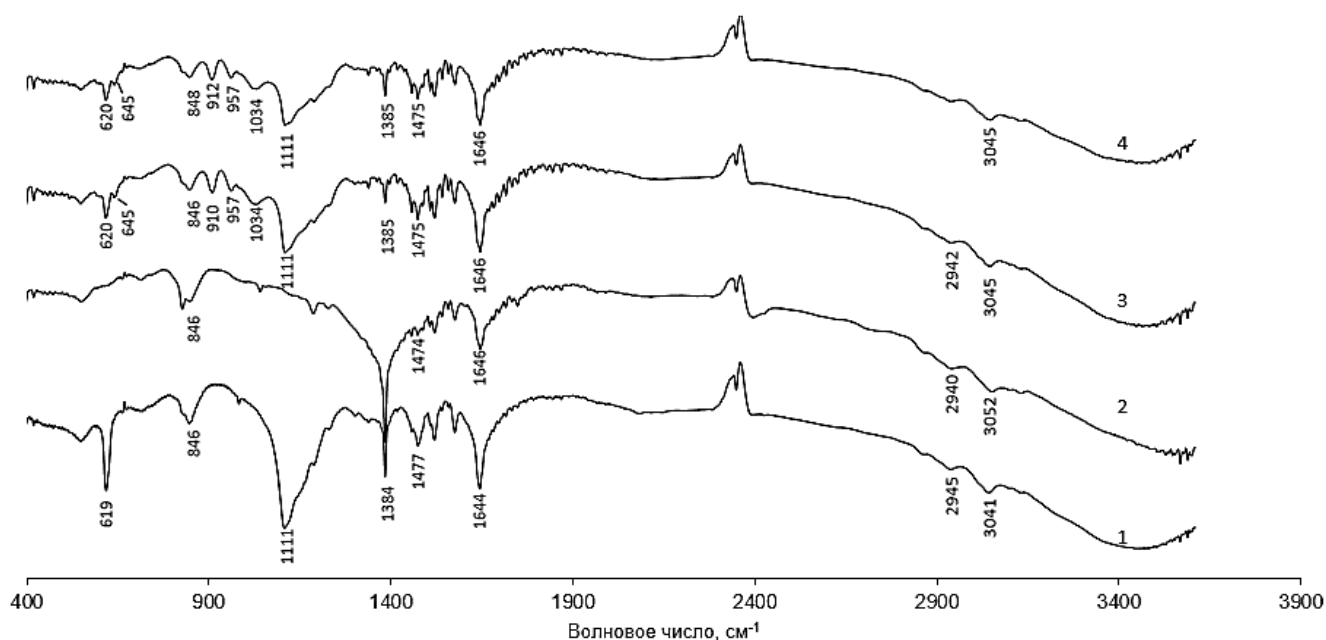


Рисунок 1 – ИК-спектры ионита Axionit VPA-2 до сорбции в SO_4^{2-} - форме (1) и Cl^- - форме (2); и в SO_4^{2-} - форме (3) и Cl^- - форме (4) после сорбции урана из сернокислого раствора с концентрацией хлорид-ионов $0,25 \text{ моль/дм}^3$

На рисунке 2 представлены изотермы сорбции урана. При извлечении урана из сернокислых растворов без добавления избытка хлорид-ионов изотермы сорбции для всех ионитов удовлетворительно описываются моделью Лэнгмюра: сорбция урана из сернокислых продуктивных растворов осуществляется на поверхности ионитов в виде монослоя, все сорбционные центры энергетически

эквиваленты (рисунок 2 (а)). Взаимное влияние молекул урана, сорбированных на поверхности ионитов, исключено.

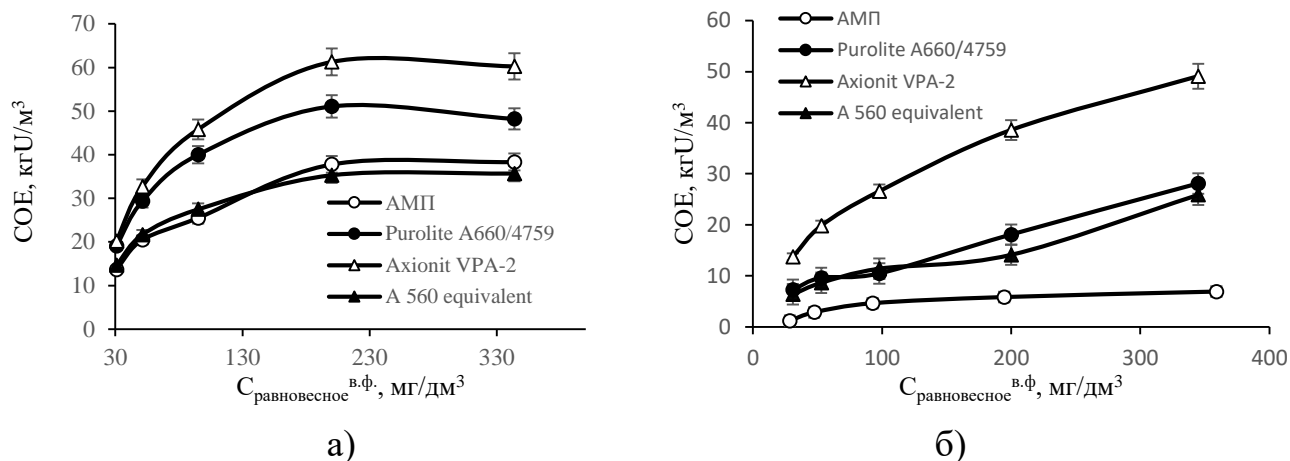


Рисунок 2 – Изотермы сорбции урана из сернокислых растворов без избытка хлорид-ионов (а) и с добавлением 0,25 моль/дм³ Cl⁻ - ионов (б)

Изотермы сорбции урана из сульфатно-хлоридных растворов ионитами Axionit VPA-2, A560 Equivalent и Purolite A660/4759 удовлетворительно описываются моделью Фрейндлиха (рисунок 2 (б)): сорбция урана не ограничивается образованием мономолекулярного слоя на поверхности ионитов, также имеет место взаимное влияние молекул сорбата на поверхности ионитов. Для дальнейших исследований выбраны гелевый ионит Purolite A660/4759 и макропористый ионит Axionit VPA-2.

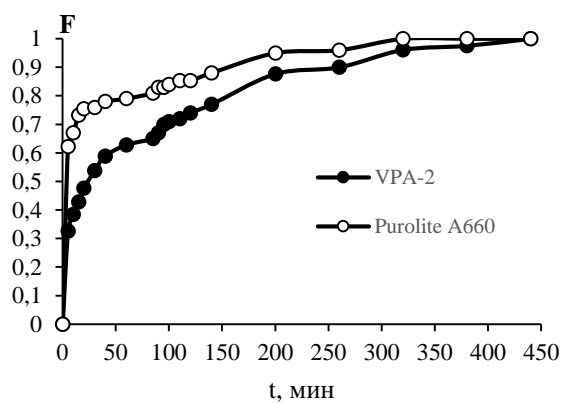
Установлено влияние концентрации хлорид-ионов в ПР на сорбционные характеристики ионитов. Увеличение содержания хлорид-ионов в сернокислых продуктивных растворах до 2 моль/дм³ приводит к снижению емкости ионитов почти до нуля (таблица 2). При дальнейшем повышении концентрации Cl⁻-ионов значение емкости ионитов возрастает, что связано с изменением форм состояния урана и увеличением доли отрицательно заряженных хлоридных комплексов уранила.

На рисунке 3 (а) приведены кинетические кривые сорбции урана из сернокислых растворов с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³. По результатам обработки экспериментальных данных по уравнениям для гелевой и

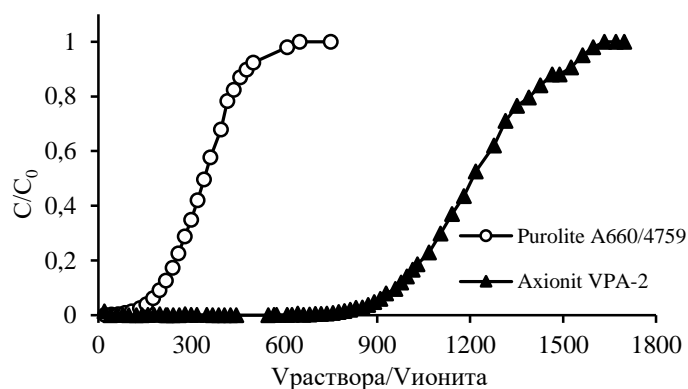
пленочной кинетики установили, что сорбция урана лимитируется диффузией внутри зерна ионита. Данное предположение подтвердилось и по результатам исследования кинетики методом прерывания. Определено значение коэффициента диффузии урана, которое составило $8,29 \cdot 10^{-10}$ см²/с для Purolite A660 и $1,50 \cdot 10^{-10}$ см²/с для Axionit VPA-2. Полученные значения коэффициентов диффузии соответствуют протеканию сорбции урана во внутридиффузионном режиме.

Таблица 2 – Влияние концентрации хлорид-ионов в продуктивном растворе на емкость ионитов при сорбции урана

№	Содержание Cl ⁻ в исходном растворе, моль/дм ³	Содержание урана в ионите			
		Purolite A660/4759		Axionit VPA-2	
		кг/м ³	кг/т	кг/м ³	кг/т
1	0	19,68	49,36	20,45	57,25
2	0,25	7,05	17,67	12,95	36,27
3	0,5	0,60	1,50	0,19	0,52
4	1,0	0,01	0,03	0,13	0,37
5	2,0	0,41	1,02	0,13	0,37
6	4,0	1,66	4,16	0,79	2,22
7	6,0	4,93	12,36	4,53	12,69



а)



б)

Рисунок 3 – Кинетические (а) и выходные (б) кривые сорбции урана из сернокислых растворов с концентрацией Cl⁻ ионов 0,25 моль/дм³

Для оценки вклада стадии химической реакции в скорость процесса, кинетические кривые сорбции были обработаны в соответствии с уравнениями моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича. Сорбция

урана ионитом Axionit VPA-2 удовлетворительно описывается как уравнением модели псевдо-первого, так и псевдо-второго порядка. Следовательно, вклад в кинетику процесса вносит взаимодействие типа «сорбат-сорбент», а также взаимодействие сорбированных молекул друг с другом.

На рисунке 3 (б) приведены выходные кривые сорбции урана из серноокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³). Рассчитаны значения динамических сорбционных характеристик ионитов (таблица 3). Применение ионита Purolite A660/4759 для сорбционного извлечения урана из ПР с повышенным содержанием хлорид-ионов не эффективно: насыщение ионита ураном достигается за 130 часов, при этом значение ПДОЕ невелико и составляет 9,59 кг/м³. Насыщение ионита Axionit VPA-2 осуществляется за 340 часов, значение ПДОЕ составляет 35,47 кг/м³.

Таблица 3 - Динамические емкостные характеристики ионитов при извлечении урана из продуктивных растворов с содержанием хлорид-ионов 0,25 моль/дм³

Марка ионита	ДОЕ по урану при «проскоке», кг/м ³ ($V_{p-ра}/V_{ионита}$ до «проскока»)		ПДОЕ по урану ($V_{p-ра}/V_{ионита}$ до полного насыщения)	
	1 мг/дм ³	2 мг/дм ³	кг/м ³	кг/т
Purolite A660/4759	4,47 (106)	5,18 (182)	9,59 (650)	24,07
Axionit VPA-2	25,35 (871)	26,63 (996,2)	35,47 (1698)	99,33

Десорбцию урана из фазы насыщенного ионита осуществляли растворами хлорида натрия, углеаммонийной соли УАС (смесь карбоната и бикарбоната аммония) и нитрата аммония с добавлением серной кислоты. По результатам экспериментов в статическом и динамическом режимах, наиболее эффективно вести десорбцию урана раствором 25 г/дм³ H₂SO₄ + 85 г/дм³ NH₄NO₃ (таблица 4).

В четвертой главе приведены результаты исследования процесса осаждения урана из нитратно-серноокислых товарных десорбатов (ТД) комбинированным методом – на 1 стадии аммиаком, на 2 стадии – раствором углеаммонийной соли (УАС) при непрерывной продувке воздухом.

Установлено влияние величины рН₁ первой стадии нейтрализации ТД аммиаком на элементный состав уранового концентрата (таблица 5). Повышение

величины pH_1 свыше 4,0 недопустимо, так как уже при pH_1 4,5 массовая доля серы в концентрате возрастает до 7,0 % (от массы урана), и концентраты становятся некондиционными: согласно требований международного стандарта ASTM C 967-13, содержание урана в концентрате должно быть не ниже 65 %, а серы - не более 1 % от массы урана. Кроме того, повышенное содержание серы приводит к снижению эффективности последующего экстракционного аффинажа урана с применением ТБФ.

Таблица 4 - Результаты десорбции урана в динамическом режиме

Ионит	Емкость насыщенного ионита по урану, кг/м ³	Остаточная емкость по урану, кг/м ³	Степень десорбции, %
NaCl, 2 моль/дм ³			
Purolite A660	9,63	3,53	63,39
Axionit VPA-2	35,47	15,71	55,71
25 г/дм ³ H ₂ SO ₄ + 65 г/дм ³ NO ₃			
Purolite A660	8,2	0,24	97,05
Axionit VPA-2	32,98	7,71	76,61
УАС (1 стадия - 100 г/дм ³ ; 2 стадия - 150 г/дм ³)			
Purolite A660	8,2	2,37	71,16
Axionit VPA-2	37,35	34,83	6,74

Таблица 5 – Влияние величины pH_1 на 1 ступени нейтрализации десорбатов аммиаком на содержание урана и серы в концентрате

Величина pH_1 1 ступени нейтрализации 25% раствором аммиака	Величина pH_2 2 ступени нейтрализации раствором УАС	Содержание урана в концентрате, мас.%	Содержание серы в концентрате, % от массы урана
2,5	6,8	65,1	0,1
3,0	6,8	65,0	0,1
4,0	6,8	73,8	0,1
4,5	6,8	65,0	7,0

Повышенное содержание серы в концентрате, полученном при нейтрализации аммиаком до pH_1 4,5, вероятно, обусловлено осаждением урана в виде двойных

сульфатных солей. Наличие сульфат-иона в структуре осадка, подтверждается методом ИК-спектроскопии.

Таким образом, определили, что величина pH_1 нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов на 1 стадии аммиаком лежит в диапазоне от 3,0 до 4,0. Ведение процесса осаждения при pH_1 2,5 нецелесообразно, так как приводит к увеличению расхода углеаммонийной соли на второй ступени осаждения.

По данным РФА, состав концентрата урана, полученного данным методом, представлен одной фазой $U_2(NH_3)O_6 \cdot 3H_2O$. Осадок обладает хорошими седиментационными и фильтрационными свойствами.

Для предприятия предпочтительно получать порошки химконцентратов с высоким значением насыпной плотности с целью минимизации транспортных затрат. Насыпная плотность определяется гранулометрическим составом и формой частиц порошка. Установлено, что увеличение pH_1 1 стадии нейтрализации ТД аммиаком приводит к укрупнению частиц, как суспензий, так и сухих концентратов. При pH_1 4,0 средний диаметр частиц химконцентрата составил 18,9 мкм. По результатам анализа микроструктуры образцов, форма частиц концентрата урана близка к сферической. Таким образом, метод позволяет получать готовый продукт с высоким значением насыпной плотности 1700 – 1750 кг/м³.

В пятой главе представлены результаты исследования процесса осаждения урана из нитратно-сернокислых десорбатов аммиаком. Эксперимент вели методом прямого и обратного осаждения, а также методом одновременного сливания. Прямое осаждение заключалось в последовательной нейтрализации ТД аммиаком: на 1 стадии до pH_1 4,5, затем на 2 стадии до pH_2 5,5 и на 3 стадии до pH_3 7,5. Полученные концентраты отличались низким содержанием урана (не более 65 %) и повышенным содержанием серы (от 4,5 до 7,75 % от массы урана), и, согласно требованиям ASTM C967-13, являлись некондиционными. По данным РФА, уран кристаллизуется в виде двойной сульфатной соли состава $(NH_4)_4((UO_2)_2(SO_4)O_2)_2(H_2O)$.

Метод обратного осаждения заключался в единовременном введении заданного объема ТД к рассчитанному количеству 25 % водного раствора аммиака.

Концентраты, полученные данным методом, кондиционны по содержанию урана (75,6 мас. %) и серы (0,3 % от массы урана), однако седиментационные и фильтрационные свойства осадков неудовлетворительны.

Осаждение методом одновременного сливания осуществляли при постоянном значении рН 6,5-8,0. Осаждение начиналось сразу при высоком значении рН, исключая пребывание реакционной пульпы в слабокислой области и предотвращая осаждение двойных сульфатных солей.

Ведение процесса осаждения при рН 6,7 – 8,0 позволяет получить кондиционные химконцентраты с массовой долей урана не менее 69 % и серы не более 0,5 %. Снижение рН до 6,5 приводит к увеличению содержания серы до 2,2 %, что не является допустимым. Это, вероятно, обусловлено осаждением урана в виде двойной сульфатной соли, что подтверждается методом ИК-спектromетрии.

Установлено влияние величины рН осаждения аммиаком на фазовый состав урановых концентратов. Ведение процесса методом одновременного сливания при рН 6,7; 7,0; 7,5 позволяет получать концентрат, состоящий из одной фазы $U_2(NH_3)O_6 \cdot 3H_2O$. При рН осаждения 6,5 состав концентрата представлен двумя фазами: $(NH_4)_4((UO_2)_2(SO_4)O_2)_2(H_2O)$ (6,65 %) и $U_2(NH_3)O_6 \cdot 3H_2O$ (93,35 %). При рН осаждения 8,0 также получены образцы концентрата, состоящие из двух фаз: UO_3 (88,5 %) и $U_2(NH_3)O_6 \cdot 3H_2O$ (11,5 %).

Установлено влияние рН осаждения на гранулометрический состав, микроструктуру и насыпную плотность концентратов. При рН 6,7 получены хорошо фильтруемые осадки с формой агрегатов, приближенной к сферической (средний диаметр агрегатов 10,3 мкм). Частицы осадков слабо агрегируют в процессе сушки. Насыпная плотность концентрата составила 930 кг/м³. Образцы, полученные при рН 7,0, состоят из большого числа мелких (<10 мкм) неагрегированных частиц с формой, также приближенной к сферической. Насыпная плотность данного образца минимальна – 730 кг/м³. Ведение процесса нейтрализации при рН 7,5-8,0 позволяет получать аморфные осадки, с неудовлетворительными седиментационными и фильтрационными свойствами, значительно агрегируемые при сушке. Данные образцы концентратов отличаются

наличием как мелких разрозненных частиц неправильной формы диаметром менее 5 мкм, так крупных агломератов диаметром 25 мкм (рН 7,5) - 50 мкм (рН 8,0).

В шестой главе предложена принципиальная схема сорбционной переработки сульфатно-хлоридных продуктивных растворов с получением концентрата урана при осаждении комбинированным методом или аммиаком (рисунок 4).

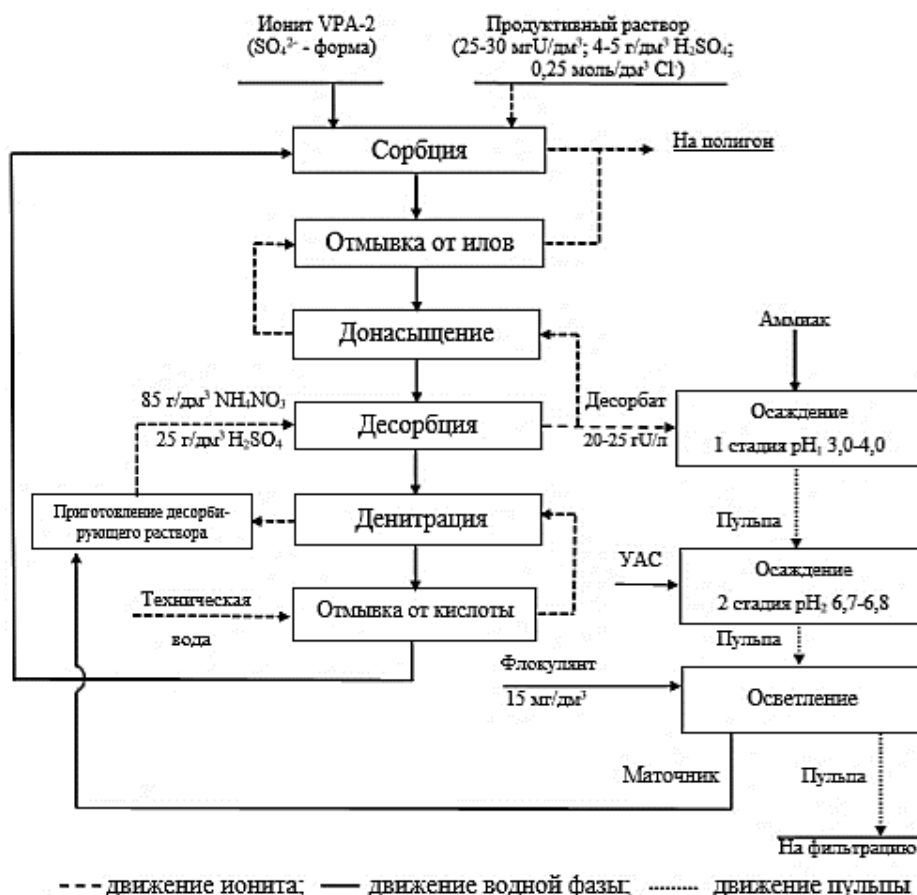


Рисунок 4 - Принципиальная схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных продуктивных растворов с осаждением концентрата урана комбинированным методом

Приведены результаты опытно-промышленных испытаний технологии осаждения урана комбинированным методом. Нейтрализацию нитратно-сернокислого десорбата вели в каскаде реакторов: на 1 стадии - газообразным аммиаком до рН₁ 2,9 – 3,75 и на 2 стадии - растворами углеаммонийной соли до рН₂ 6,7. Массовая доля урана в полученных концентратах составляет 65-73 %. По

элементному составу концентраты удовлетворяют требованиям международного стандарта ASTM C967-13. Технология внедрена в действующий производственный цикл АО «Далур», что подтверждено актом внедрения.

Технология осаждения урана аммиаком также успешно прошла опытно-промышленные испытания. Процесс вели при одновременной подаче в реактор сжиженного или газообразного аммиака и товарного десорбата при pH 6,7-7,0. Массовая доля урана в концентрате составила не менее 69 %. Полученные концентраты удовлетворяют требованиям международного стандарта ASTM C967-13. Технология внедрена в действующее производство АО «Далур», что подтверждено актом внедрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сорбционные свойства ионитов по отношению к урану при извлечении из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов. Наилучшими сорбционными характеристиками обладает винилпиридиновый ионит Axionit VPA-2 с макропористой структурой. Равновесие сорбции урана удовлетворительно описывается уравнением изотермы Фрейндлиха. Процесс извлечения урана лимитируется диффузией внутри зерна.

Уран извлекается из сернокислого раствора с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2, находящимся в Cl⁻ - форме, по механизму ионного обмена в виде сульфатного анионного комплекса, причем, за счет образования мостика уран-кислород-уран, в фазе ионита образуется комплекс состава [U₂O₅(SO₄)₂]²⁻. Также уран извлекается в виде катионного комплекса UO₂Cl⁺ по реакции присоединения, образуя в фазе ионита UO₂Cl₂. Аналогичный механизм сорбции урана предполагается для ионита Axionit VPA-2, находящимся в SO₄²⁻ - форме, причем, извлечение урана в виде катиона по реакции присоединения происходит за счет частичного перехода ионита из сульфатной в хлоридную форму.

Значение полной динамической обменной емкости ионита Axionit VPA-2 при извлечении урана из сернокислых ПР с содержанием хлорид-ионов 0,25 моль/дм³

составило 35,47 кг/м³ (99,33 кг/т), что позволит эксплуатировать сорбционную установку без потери производительности.

Изучен процесс десорбции урана из фазы насыщенного ионита. Наиболее эффективно извлечение урана происходит при десорбции смешанным раствором нитрата аммония (65 г/дм³ по нитрат-иону) с добавлением серной кислоты (25 г/дм³). Степень десорбции урана для ионита Axionit VPA-2 составляет 76,61 %.

Исследован процесс осаждения урана комбинированным методом: на 1 ступени нейтрализация нитратно-сернокислого десорбата до pH 2,5-4,0 осуществляется аммиаком, на 2 ступени – растворами УАС до pH 6,7-6,8. Метод позволяет получать кондиционный по содержанию урана и серы концентрат с высоким значением насыпной плотности.

Исследован процесс осаждения урана аммиаком. Для получения концентрата, кондиционного по содержанию урана и серы, процесс необходимо вести при pH 6,7-7,0 и одновременно осуществлять дозирование растворов в реактор.

Значение pH осаждения урана аммиаком влияет и на его гранулометрический состав и насыпную плотность. Концентраты с минимальным значением насыпной плотности (730 кг/м³) получены при нейтрализации товарного десорбата аммиаком до pH 7,0. При pH осаждения 6,7 насыпная плотность концентрата составляет 930 кг/м³.

Разработана технологическая схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения урановых концентратов, удовлетворяющих требованиям ASTM C 967-13.

Технология осаждения урана комбинированным способом, а также технология осаждения урана аммиаком прошли опытно-промышленные испытания и внедрены в действующее производство. Оба метода позволяют получать концентраты урана, удовлетворяющие требованиям ASTM C 967-13.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых изданиях, определенных ВАК:

1. Smirnov, A. L. Precipitation of uranium from nitrate-sulfuric eluates by aqueous ammonia solution [Текст] / A.L. Smirnov, V.N. Rychkov, S.M. Titova, N.A. Poponin, K.A. Nalivayko // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2018, V. 317. – P.863-869 (0,6 п.л./ 0,3 п.л) (Scopus, WoS).

2. Skripchenko, S. Yu. Uranium sorption from ISL solutions with an increased content of chlorides [Текст] / S.Yu. Skripchenko, S.M. Titova, T.A. Zhevlakova, A.L. Smirnov // AIP Conference Proceedings. – 2018, V. 2015, Is. 1. – P. 020098 (0,5 п.л./ 0,2 п.л.) (Scopus)

3. Skripchenko, S. Yu. The regeneration of saturated ionites after sorption recovery of uranium from productive solutions with high content of chloride ions [Текст] / S.Yu.Skripchenko, S.M. Titova, T.A. Zhevlakova, A.L. Smirnov // AIP Conference Proceedings. – 2018, V. 2015, Is. 1. – P. 020097 (0,5 п.л./ 0,2 п.л.) (Scopus).

Патенты:

4. Способ получения концентрата урана из нитратно-сульфатных растворов : патент 2640697 С1 Рос. Федерация : МПК С22В 60/02 / Н.А. Попонин, А.Л. Смирнов, Д.О. Ежуров, В.Н. Рычков, Ю.С. Лыгалов, С.М. Титова, А.А. Ахунова ; заявитель АО «Далур». - № 2017109330; заявл. 20.03.2017 ; опубл. 11.01.2018, Бюл. № 2.

Публикации в других научных изданиях:

5. Смирнов, А. Л. Получение урановых концентратов из нитратно-сернокислых десорбатов с использованием растворов аммиака и углеаммонийной соли [Текст] / А.Л. Смирнов, С.М. Титова, В.Н. Рычков, Н.А. Попонин // Сборник трудов VIII-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». Астана: АО «НАК «Казатомпром», 2017. – С. 177-180 (0,46 п.л. / 0,25 п.л.).

6. Скрипченко, С. Ю. Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов [Текст] / С.Ю. Скрипченко, С.М. Титова, Т.А. Жевлакова, А.Л. Смирнов // Тезисы докладов V Международной

молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018. Екатеринбург: УрФУ, 2018. – С. 64-65 (0,1 п.л./ 0,05 п.л.).

7. Титова, С. М. Сорбционная переработка хлорсодержащих продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания урана [Текст] // С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко, А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2018. – С. 309 (0,1 п.л./ 0,05 п.л.).

8. Жевлакова, Т. А. Влияние содержания хлорид-ионов в продуктивных растворах на сорбционное извлечение урана с применением анионитов [Текст] / Т.А. Жевлакова, С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2018. – С. 95 (0,1 п.л./ 0,05 п.л.).

9. Скрипченко, С. Ю. Регенерация насыщенных ионитов после сорбционного извлечения урана из хлорсодержащих продуктивных растворов [Текст] / С.Ю. Скрипченко, С.М. Титова, Т.А. Жевлакова, А.Л. Смирнов // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018. Екатеринбург: УрФУ, 2018. – С. 80-81 (0,1 п.л./ 0,05 п.л.).

10. Titova, S. The Processing of Chloride-Containing Productive Solution after Uranium In Situ Leaching by Ion Exchange [Текст] / S. Titova, S. Skripchenko, A. Smirnov, V. Rychkov // 7th International Conference on Ion Exchange ICIE 2018. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada, 2018. – P. 123 (0,1 п.л./ 0,05 п.л.).